

MARLENE SOARES

**APLICAÇÃO DA BIOFILTRAÇÃO NO TRATAMENTO
DE VAPORES DE GASOLINA**

Tese apresentada como requisito parcial
à obtenção do título de Doutor no curso
de Pós-Graduação em Processos
Biotecnológicos - Área de Concentração
Saúde Humana e Animal, da
Universidade Federal do Paraná

Orientadora:
Prof^a. Dr^a. Adenise Lorenci Woiciechowski

Co-Orientador:
Prof. Dr. Carlos Ricardo Soccol

CURITIBA

2006

DEDICATÓRIA

A Deus, por toda a orientação, o sustento, o auxílio e o direcionamento.

Com muito carinho aos meus eternos amores: mãe e pai.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ao Dr. Carlos Ricardo Soccol, pelas sugestões, oportunidades, apoio, exemplo de visão profissional e incentivo nas diferentes etapas da minha formação acadêmica.

A Adenise L. Woiciechowski minha gratidão, pela orientação, amizade, incentivo e disponibilidade no transcorrer deste trabalho.

Em especial a Daniel Vitorino, cujas in(ter)venções foram indispensáveis para conclusão deste trabalho. Obrigada por sua amizade, pelo apoio, pelas contribuições e pelo incentivo.

Aos profissionais (e amigos!) que contribuíram de maneira significativa, em diferentes etapas da pesquisa: Dr^a. Livia Mari Assis, Luiz Alberto Junior Letti, Paulo Andrade e MSc. Rafael H. Camparin. Esta experiência confirmou que nenhuma atividade científica é isolada, ainda mais numa área multidisciplinar, como a Biotecnologia.

A Marco Hennig e Liceres Miranda, pela dedicação e apoio diários.

Às empresas: Tibagi Sistemas Ambientais Ltda., Recibras-DJ Laminações de Pneus Ltda. e REPAR, pelas amostras de composto, borracha de pneu granulado e gasolina A, respectivamente.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Processos Biotecnológicos.

A todos os parceiros do DAQBI - UTFPR, pelo suporte e incentivo nos momentos de dúvidas e cansaço.

A todos os amigos do LPB - UFPR, pela agradável convivência, amizade e estímulo, em particular à Mitiyo Miyaoka.

À querida Família Soares: Vó, Mãe, Mário, Cris, João, Renata, Fernanda, Gabriel, Ricardo e Gabriela que, com muito amor, soube tolerar minha ausência, respeitando e incentivando em todos os momentos.

Ao meu amor, Sérgio Vicente, pelo companheirismo, incentivo e compreensão.

A Deus, pelo sustento, pela orientação e por ter colocado na minha vida pessoas que, de diferentes maneiras, ajudaram a percorrer este difícil caminho.

"Ainda que eu fale a língua dos homens e dos anjos, se não tiver amor serei como o som de um gongo ou o barulho de um sino.

Ainda que eu tenha o dom de profetizar e conheça todos os mistérios e toda a ciência; ainda que eu tenha tamanha fé, a ponto de transportar montanhas, se não tiver amor nada serei."

1 Coríntios 13, 1-2.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE SIGLAS	xix
LISTA DE ABREVIATURAS	xx
RESUMO	xxii
ABSTRACT	xxiii
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 – BIOFILTRAÇÃO: POTENCIALIDADES E APLICAÇÕES	4
1.1. INTRODUÇÃO	
1.2. TECNOLOGIAS PARA CONTROLE DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS.....	4
1.3. ESTRATÉGIAS BIOTECNOLÓGICAS PARA TRATAMENTO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS.....	7
1.3.1. LAVADORES BIOLÓGICOS DE GASES	7
1.3.2. FILTROS BIOLÓGICOS DE GOTEJAMENTO	8
1.3.3. BIOFILTROS	9
1.4. APLICAÇÕES DA BIOFILTRAÇÃO	13
1.5. PRINCÍPIO DA BIOFILTRAÇÃO	17
1.6. PARÂMETROS OPERACIONAIS QUE INFLUENCIAM NA EFICIÊNCIA DA BIOFILTRAÇÃO.....	18
1.6.1. MICRORGANISMOS	19
1.6.2. SUPORTES	21
1.6.3. pH	23
1.6.4. UMIDADE	24
1.6.5. NUTRIENTES	26
1.6.6. TEMPERATURA	26
1.6.7. PRESSÃO	27
1.6.8. CARACTERÍSTICAS DOS CONTAMINANTES	27
1.6.9. ALIMENTAÇÃO CONTÍNUA E INTERMITENTE	29
1.7. CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS	29
 CAPÍTULO 2 - CARACTERIZAÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA POR VAPORES DE GASOLINA	 31
2.1. INTRODUÇÃO	31
2.2. CONSEQUÊNCIAS AMBIENTAIS DA ADIÇÃO DE ETANOL NA GASOLINA COMERCIALIZADA NO BRASIL	32

2.2.1. AUMENTO DA VOLATILIDADE	33
2.2.2. AUMENTO DO DESLOCAMENTO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO	33
2.2.3. AUMENTO DA PERSISTÊNCIA EM AMBIENTES SUB-SUPERFICIAIS	33
2.3. FONTES DE CONTAMINAÇÃO ATMOSFÉRICA POR COMBUSTÍVEIS	34
2.3.1. TANQUES DE ARMAZENAMENTO	34
2.3.2. SISTEMAS DE DISTRIBUIÇÃO	35
2.3.3. EMISSÕES VEICULARES	37
2.3.4. REMEDIAÇÃO DE ÁREAS IMPACTADAS	38
2.4. PROBLEMAS DE SAÚDE RELACIONADOS À EXPOSIÇÃO AOS VAPORES DE GASOLINA	39
2.4.1. BENZENO	39
2.4.2. TOLUENO	40
2.4.3. XLENOS	41
2.5. REGULAMENTAÇÃO DOS LIMITES DE EXPOSIÇÃO AOS VAPORES DE GASOLINA	41
2.6. CONTROLE DAS EMISSÕES DE VAPORES DE GASOLINA POR BIOFILTRAÇÃO	42
2.7. BIODEGRADAÇÃO DE GASOLINA	43
2.7.1. MICRORGANISMOS ENVOLVIDOS	44
2.7.1.1. Bactérias	44
2.7.1.2. Actinomicetos	44
2.7.1.3. Fungos	44
2.7.2. BIODEGRADAÇÃO DE <i>N</i> -ALCANOS E MONOAROMÁTICOS	44
2.7.2.1. <i>n</i> -alcanos	44
2.7.2.2. Monoaromáticos	46
 CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PARA UTILIZAÇÃO COMO SUPORTES EM BIOFILTROS	 48
3.1. INTRODUÇÃO	48
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	52
3.2.1. CASCA DE <i>PINUS</i>	52
3.2.2. BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	53
3.2.3. COMPOSTO	54
3.2.4. BORRACHA DE PNEU GRANULADA	56
3.2.5. ANÉIS DE CERÂMICA	57
3.2.6. ANÉIS DE POLIETILENO	57
3.2.7. ESFERAS DE VIDRO	57
3.3. MATERIAL E MÉTODOS	58

3.3.1. PREPARO DOS MATERIAIS	58
3.3.1.1. Casca de <i>Pinus</i>	58
3.3.1.2. Bagaço de Cana-de-Açúcar	58
3.3.1.3. Composto	59
3.3.1.4. Borracha de Pneu Granulada	59
3.3.1.5. Anéis de Cerâmica	59
3.3.1.6. Anéis de Plástico	59
3.3.1.7. Esferas de Vidro	60
3.3.2. MÉTODOS	61
3.3.2.1. Atividade de Água	61
3.3.2.2. pH	61
3.3.2.3. Umidade	61
3.3.2.4. Máxima Capacidade de Retenção de Água	62
3.3.2.5. Perda da Umidade dos Suportes nos Biofiltros	62
3.3.2.6. Matéria Orgânica e Cinzas	63
3.3.2.7. Granulometria e Tamanho das Partículas	63
3.3.2.8. Número de Partículas por Volume	63
3.3.2.9. Espaço Vazio	63
3.3.2.10. Densidade de Bulco	64
3.3.2.11. Perda de Carga	64
3.3.2.11.1. Perda de carga prática	64
3.3.2.11.2. Perda de carga teórica	65
3.3.2.12. Adsorção de Gasolina nos Suportes	65
3.3.2.12.1. Curvas de saturação dos materiais	66
3.3.2.12.2. Quantificação da gasolina adsorvida no suporte	68
3. 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
3.4.1. UMIDADE, MÁXIMA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA E ATIVIDADE DE ÁGUA	69
3.4.2. ACOMPANHAMENTO DA PERDA DE UMIDADE DOS LEITOS	72
3.4.3. MATÉRIA ORGÂNICA E CINZAS	74
3.4.4. pH	74
3.4.5. TAMANHO DAS PARTÍCULAS, DENSIDADE DE BULCO E FRAÇÃO VAZIA	75
3.4.6. PERDA DE CARGA	77
3.4.6.1. Perda de Carga Experimental	77
3.4.6.2. Perda de Carga Teórica	79
3.4.7. ADSORÇÃO DE GASOLINA NOS MATERIAIS	81

3.5. CONCLUSÃO	86
 CAPÍTULO 4 - ISOLAMENTO DE MICRORGANISMOS DEGRADADORES DE VAPOR DE GASOLINA E INOCULAÇÃO NOS BIOFILTROS	89
4.1. INTRODUÇÃO	89
4.2. MATERIAL E MÉTODOS	91
4.2.1. AMOSTRA	91
4.2.1.1. Coleta	91
4.2.1.2. Quantificação Microbiana	92
4.2.2. DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CULTIVO DO INÓCULO	93
4.2.2.1. Meio Mineral	93
4.2.2.2. Alimentação do Contaminante.....	94
4.2.2.2.1. Alimentação passiva	95
4.2.2.2.2. Alimentação forçada	95
4.2.2.3. Análises	96
4.2.3. CULTIVO DO INÓCULO	96
4.2.4. INOCULAÇÃO DOS FILTROS	97
4.2.4.1. Recirculação	97
4.2.4.2. Inundação das Colunas	98
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
4.3.1. QUANTIFICAÇÃO DOS MICRORGANISMOS NA AMOSTRA	99
4.3.2. ESCOLHA DAS CONDIÇÕES DE CULTIVO	99
4.3.3. INOCULAÇÃO DOS SUPORTES	101
4.4. CONCLUSÃO.....	102
 CAPITULO 5 - MONTAGEM DO BIOFILTRO	103
5.1. INTRODUÇÃO	103
5.2. DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO	103
5.2.1. SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DO CONTAMINANTE	104
5.2.1.1. Unidade de Alimentação do Ar	105
5.2.1.2. Unidade de Alimentação do Contaminante	106
5.2.1.2.1. Borbulhamento de ar na gasolina	107
5.2.1.2.2. Bomba seringa	107
5.2.2. SISTEMAS DE CONTROLE	110
5.2.2.1. Controle da Vazão	110
5.2.2.2. Controle da Perda de Carga dos Filtros	111

5.2.3. BIOFILTROS	111
5.3. DISCUSSÃO	114
5.3.1. DIFICULDADES NA OBTENÇÃO CONTROLADA DE ATMOSFERA CONTAMINADA	114
5.3.2. DIFICULDADES NA UMIDIFICAÇÃO DO AR DE ENTRADA E PROBLEMAS DE PERDA DE CARGA	115
5.4. CONCLUSÃO	116
 CAPÍTULO 6 - DETALHAMENTO DA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA E CÁLCULOS USADOS NA AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE BIOFILTROS	 117
6.1. INTRODUÇÃO	117
6.2. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	117
6.2.1. EQUIPAMENTO	117
6.2.2. CONDIÇÕES OPERACIONAIS	118
6.2.3. CURVA DE CALIBRAÇÃO	119
6.2.3.1. Gasolina C	120
6.2.3.2. Gasolina A	123
6.2.4. PERFIS CROMATOGRÁFICOS DAS GASOLINAS A E C	126
6.2.4.1 Comparação dos Perfis na Curva de Calibração e na Entrada do Biofiltro	126
6.2.4.2. Comparação dos Perfis das Gasolinas A e C	127
6.2.5. TEMPO DE RETENÇÃO DE PADRÕES	129
6.2.6. AMOSTRAGEM DOS VAPORES DE GASOLINA NO BIOFILTRO	130
6.3. CÁLCULOS UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE BIOFILTROS.....	131
6.3.1. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO	131
6.3.2. CAPACIDADE DE ELIMINAÇÃO	132
6.3.3. TEMPO DE RETENÇÃO COM LEITO VAZIO	132
6.3.4. CARGA SUPERFICIAL DE GÁS	133
6.3.5. CARGA ORGÂNICA	133
6.3.6. PERDA DE CARGA	133
 CAPÍTULO 7 - EXPERIMENTOS DE BIOFILTRAÇÃO DE VAPORES DE GASOLINA	 134
7.1. INTRODUÇÃO	134
7.2. PRIMEIRO EXPERIMENTO	134
7.2.1. MATERIAIS E MÉTODOS	134
7.2.1.1. Suportes	134

7.2.1.2. Inóculo	135
7.2.1.3. Dados Operacionais	135
7.2.1.4. Acompanhamento do Processo	135
7.2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	136
7.2.2.1. Saturação dos Suportes	136
7.2.2.2. Comparação das Duplicatas	137
7.2.2.3. Comparação da ER das Colunas	139
7.2.2.4. pH, Perda de Carga e Atividade de Água	140
7.2.3. CONCLUSÃO	143
7.3. SEGUNDO EXPERIMENTO	144
7.3.1. MATERIAS E MÉTODO	144
7.3.1.1. Inóculo	144
7.3.1.2. Suportes	145
7.3.1.3. Dados Operacionais	145
7.3.1.4. Controles Operacionais	146
7.3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	146
7.3.2.1. Caracterização do Inóculo	146
7.3.2.2. Influência do pH do Inóculo na ER dos Filtros	147
7.3.2.3. Acompanhamento do pH dos Biofiltros	148
7.3.2.4. Saturação dos Suportes	150
7.3.2.5. ER dos Biofiltros	151
7.3.3. CONCLUSÃO	154
7.4. TERCEIRO EXPERIMENTO	155
7.4.1. MATERIAIS E MÉTODO	155
7.4.1.1. Suportes	155
7.4.1.2. Inóculo	155
7.4.1.3. Dados Operacionais	155
7.4.1.4. Controles Operacionais	156
7.4.1.5. Caracterizações Finais	156
7.4.1.5.1. Biossurfactantes	156
7.4.1.5.2. Análise da borracha	157
7.4.1.5.3. Caracterização morfológica de um fungo filamentoso observado nos filtros	159
7.4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	159
7.4.2.1. Biofiltração de Vapores de Gasolina C	162
7.4.2.2. Biofiltração de Vapores de Gasolina A	166

7.4.2.3. Re-Alimentação dos Filtros com Vapores de Gasolina C	171
7.4.2.4. Caracterizações Finais	176
7.4.2.4.1. Biossurfactantes	176
7.4.2.4.2. Análise da borracha	177
7.4.2.4.3. Caracterização morfológica do fungo filamentoso observado nos filtros	177
7.4.3. CONCLUSÃO	179
 CONSIDERAÇÕES FINAIS	 181
 REFERÊNCIAS	 183
 APÊNDICES	 198
APÊNDICE 1 - planilha de cálculo da perda de carga teórica dos suportes	199
APÊNDICE 2 - curvas de adsorção de vapores de gasolina nos diversos suportes e polinômio empregado nos cálculos da quantidade adsorvida	201
APÊNDICE 3 - cálculos do tempo de saturação dos suportes durante a biofiltração dos vapores de gasolina	204
 ANEXO	 205
ANEXO 1 - Aplicação da equação de Bernoulli em medidores de vazão em tubulações circulares	206

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	VANTAGENS E DESVANTAGENS DA BIOFILTRAÇÃO	6
TABELA 2 -	CARACTERÍSTICAS, VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS TRÊS PROCESSOS BIOTECNOLÓGICOS EMPREGADOS NO TRATAMENTO DE EMISSIONES ATMOSFÉRICAS	13
TABELA 3 -	EXEMPLOS DE BIOFILTROS INDUSTRIAIS	15
TABELA 4 -	CLASSIFICAÇÃO DE CONTAMINANTES DE ACORDO COM SUA BIODEGRADABILIDADE NESTE EM BIOFILTROS	17
TABELA 5 -	EXEMPLOS DE SUPORTES USADOS EM BIOFILTROS	50
TABELA 6 -	CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES, VALORES E DESVIOS PADRÃO	69
TABELA 7 -	UMIDADE DOS SUPORTES SUBMETIDOS A VAZÃO DE 200 mL.min ⁻¹ DURANTE UMA SEMANA, SEM UMIDIFICAÇÃO	72
TABELA 8 -	UMIDADE DOS SUPORTES SUBMETIDOS A VAZÃO DE 200 mL.min ⁻¹ DURANTE OITO DIAS, COM UMIDIFICAÇÃO A CADA 24 h OU 48 h	73
TABELA 9 -	CONDIÇÕES DE UMIDIFICAÇÃO DOS LEITOS	73
TABELA 10 -	QUANTIDADE DE GASOLINA ADSORVIDA NOS MATERIAIS EM ESTUDO	83
TABELA 11 -	FORMULAÇÕES DOS MEIOS MINERAIS AVALIADOS NO CULTIVO DO INÓCULO	94
TABELA 12 -	RESULTADOS DA QUANTIFICAÇÃO MICROBIANA, DO PESO SECO E DO pH DOS MEIOS AO FINAL DO CULTIVO EM <i>SHAKER</i>	99
TABELA 13 -	DIMENSÕES DE BIOFILTROS EM ESCALA DE BANCADA	113
TABELA 14 -	CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA C	121
TABELA 15 -	CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA A	124
TABELA 16 -	TEMPOS DE RETENÇÃO DE DIFERENTES PADRÕES ANALÍTICOS	129
TABELA 17 -	ACOMPANHAMENTO DA ATIVIDADE DE ÁGUA DOS FILTROS	143
TABELA 18 -	FORMULAÇÕES DOS MEIOS MINERAIS UTILIZADOS PARA CULTIVO DO INÓCULO	145
TABELA 19 -	RESULTADO DA COLORAÇÃO DE GRAM DOS INÓCULOS CULTIVADOS COM E SEM TAMPÃO FOSFATO	146
TABELA 20 -	ACOMPANHAMENTO DO pH NOS FILTROS DURANTE O SEGUNDO EXPERIMENTO	149
TABELA 21 -	CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO NO EXPERIMENTO 3 ...	156
TABELA 22 -	PARÂMETROS DA PERFORMANCE DOS BIOFILTROS NO ESTUDO 1 - EXPERIMENTO 3 - GASOLINA C	164

TABELA 23 - PARÂMETROS DE PERFORMANCE DOS BIOFILTROS NO ESTUDO 2 - EXPERIMENTO 3 - GASOLINA A	167
TABELA 24 - PARÂMETROS DE PERFORMANCE DOS BIOFILTROS NO ESTUDO 3 - EXPERIMENTO 3 - GASOLINA C	173
TABELA 25 - PARÂMETROS DE CÁLCULO USADOS NA EQUAÇÃO DE ERGUN	198
TABELA 26 - CÁLCULO DA VELOCIDADE MÁSSICA DO AR	198
TABELA 27 - PLANILHA DE CÁLCULO DA EQUAÇÃO DE ERGUN	199
TABELA 28 - CÁLCULO DA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE SATURAÇÃO DOS SUPORTES NO EXPERIMENTO 1 DE BIOFILTRAÇÃO DE VAPORES DE GASOLINA	203
TABELA 29 - CÁLCULO DA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE SATURAÇÃO DOS SUPORTES NO EXPERIMENTO 2 DE BIOFILTRAÇÃO DE VAPORES DE GASOLINA	203
TABELA 30 - CÁLCULO DA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE SATURAÇÃO DOS SUPORTES NO EXPERIMENTO 3 DE BIOFILTRAÇÃO DE VAPORES DE GASOLINA	203

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FAIXAS DE VAZÃO DE AR RECOMENDADAS PARA TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS	5
FIGURA 2 - FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTES RECOMENDADAS PARA TECNOLOGIAS DE CONTROLE DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS	5
FIGURA 3 - ESQUEMA DE UM LAVADOR BIOLÓGICO DE GASES	7
FIGURA 4 - ESQUEMA DE UM FILTRO BIOLÓGICO DE GOTEJAMENTO PARA TRATAMENTO DE GASES	8
FIGURA 5 - ESQUEMA DE UM BIOFILTRO	9
FIGURA 6 - ESQUEMA DE UM BIOFILTRO ABERTO	10
FIGURA 7 - EXEMPLOS DE BIOFILTROS ABERTOS INDUSTRIAIS	10/ 11
FIGURA 8 - ESQUEMA DE UM BIOFILTRO FECHADO, FLUXO DESCENDENTE	12
FIGURA 9 - EXEMPLOS DE BIOFILTROS FECHADOS INDUSTRIAIS	12
FIGURA 10 - PROCESSOS ENVOLVIDOS NA BIOFILTRAÇÃO DE GASES	17
FIGURA 11 - DESCARREGAMENTO DO CAMINHÃO-TANQUE EM TANQUE SUBTERRÂNEO COM SISTEMA DE BALANÇO DE VAPOR PARA CONTROLE DE EMISSÕES	36
FIGURA 12 - SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS EM PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS E AQUÍFEROS	38
FIGURA 13 - VIAS METABÓLICAS PARA DEGRADAÇÃO MICROBIOLÓGICA DE n-ALCANOS: 1) TERMINAL, 2) BITERMINAL E 3) SUB-TERMINAL	45
FIGURA 14 - ETAPAS DA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS POR DIOXIGENASES	46
FIGURA 15 - FOTOGRAFIA DOS MATERIAIS	60
FIGURA 16 - EXEMPLO DE UMA CURVA DE SATURAÇÃO	67
FIGURA 17 - GRÁFICO DA PERDA DE CARGA CAUSADA PELOS SUPORTES E PELO SISTEMA	77
FIGURA 18 - GRÁFICO DA PERDA DE CARGA CAUSADA SOMENTE PELOS SUPORTES ...	78
FIGURA 19 - GRÁFICO DA PERDA DE CARGA TEÓRICA, CALCULADA PELA EQUAÇÃO DE ERGUN	80
FIGURA 20 - GRAFICO DA CORRELAÇÃO DA PERDA DE CARGA TEÓRICA E PRÁTICA NO FILTRO COM COMPOSTO	80
FIGURA 21 - CURVA DE SATURAÇÃO DE GASOLINA C EM 90 g DE ESFERAS DE VIDRO E DE ANÉIS DE CERÂMICA, PARA CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTE DE $9,5 \text{ g.m}^{-3}$	82

FIGURA 22 - CURVA DE SATURAÇÃO DE GASOLINA C EM 90 DE CASCA DE <i>PINUS</i> E DE BAGAÇO DE CANA, PARA CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTE DE $9,1 \text{ g.m}^{-3}$	82
FIGURA 23 - CURVA DE SATURAÇÃO DE GASOLINA EM 90 g COMPOSTO, PARA CONCENTRAÇÃO GASOLINA C E A DE $8,5 \text{ g.m}^{-3}$	82
FIGURA 24 - CURVA DE SATURAÇÃO DE GASOLINA EM 90 g DE BORRACHA GRANULADA, PARA CONCENTRAÇÃO DE GASOLINA C E A DE $9,2 \text{ g.m}^{-3}$	83
FIGURA 25 - FOTOGRAFIAS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA BORRACHA DE PNEU GRANULADA EXPOSTA A VAPORES DE GASOLINA C DURANTE 120h: A) ANTES B) DEPOIS	85
FIGURA 26 - FOTOGRAFIA DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR ANTES (A) E DEPOIS (B) DOS TESTES DE ADSORÇÃO DOS VAPORES DE GASOLINA	86
FIGURA 27 - ESQUEMA DE UM POSTO DE COMBUSTÍVEIS, MOSTRANDO EM DETALHE A CAIXA SEPARADORA.....	91
FIGURA 28 - FOTOGRAFIA DE CULTIVO COM ALIMENTAÇÃO PASSIVA DOS VAPORES DE GASOLINA	95
FIGURA 29 - FOTOGRAFIA DO SISTEMA DE CULTIVO COM AERAÇÃO FORÇADA, DURANTE O CULTIVO DO INÓCULO	97
FIGURA 30 - FOTOGRAFIA DO SISTEMA MONTADO PARA RECIRCULAÇÃO DO INÓCULO NOS SUPORTES	98
FIGURA 31 - FOTOGRAFIA DO PROCEDIMENTO DE INOCULAÇÃO DAS COLUNAS POR INUNDAÇÃO	98
FIGURA 32 - FOTOGRAFIAS DE LÂMINAS FEITAS A PARTIR DO INÓCULO, COM COLORAÇÃO DE GRAM E AUMENTO DE MIL VEZES EM MICROSCÓPIO ÓTICO	101
FIGURA 33 - FOTOGRAFIA DO EQUIPAMENTO DE BIOFILTRAÇÃO.....	103
FIGURA 34 - ESQUEMA DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO, NESTE CASO AJUSTADO PARA FLUXO ASCENDENTE E COM DOIS FILTROS EM SÉRIE	104
FIGURA 35 - SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DOS GASES	105
FIGURA 36 - FOTOGRAFIA DA ALIMENTAÇÃO DE GASOLINA POR BORBULHAMENTO DE AR NO COMBUSTÍVEL	107
FIGURA 37 - FOTOGRAFIA DA ALIMENTAÇÃO DE GASOLINA COM BOMBA TIPO SERINGA	108
FIGURA 38 - SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO PELA BOMBA SERINGA	108
FIGURA 39 - BOMBA SERINGA: CONJUNTOS MOTOR E DE CONTROLE	110
FIGURA 40 - SISTEMA DE CONTROLE DA VAZÃO DE ENTRADA DOS FILTROS	111
FIGURA 41 - DETALHE DAS COLUNAS DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO	112
FIGURA 42 - FOTOGRAFIA DO BIOFILTRO	112

FIGURA 43 - FRASCO AMOSTRADOR DE GASES, UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO	119
FIGURA 44 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA C COM TODOS OS DADOS ANALISADOS	122
FIGURA 45 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE GASOLINA C PARA CONCENTRAÇÕES ATÉ 7 g.m^{-3}	122
FIGURA 46 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA C PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 2 E 11 g.m^{-3}	123
FIGURA 47 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA C PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 6 E 45 g.m^{-3}	123
FIGURA 48 - CURVA PADRÃO GASOLINA A	124
FIGURA 49 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA A PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 0 E 2 g.m^{-3}	125
FIGURA 50 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE GASOLINA A PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 2 E 6 g.m^{-3}	125
FIGURA 51 - CURVA DE CALIBRAÇÃO GASOLINA A PARA VALORES ENTRE 5 E 11 g.m^{-3} ..	125
FIGURA 52 - PERFIS CROMATOGRÁFICOS DA GASOLINA A NA CURVA DE CALIBRAÇÃO (ÁREA 281 MIL mV) E NA ENTRADA DO BIOFILTRO (ÁREA 264 MIL mV)	126
FIGURA 53 - PERFIS CROMATOGRÁFICOS DA GASOLINA C NA CURVA DE CALIBRAÇÃO (ÁREA 259 MIL mV) E NA ENTRADA DO BIOFILTRO (ÁREA 245 MIL mV)	127
FIGURA 54 - PERFIS CROMATOGRÁFICOS DAS GASOLINAS A E C	128
FIGURA 55 - CROMATOGRAMA DE SUBSTÂNCIAS CONSIDERADAS PADRÕES	129
FIGURA 56 - COMPARAÇÃO DOS CROMATOGRAMAS DOS PADRÕES E DAS GASOLINAS A E C NA ENTRADA DO BIOFILTRO.....	130
FIGURA 57 - AMOSTRADORES NOS FILTROS: A) ENTRADA B) SAÍDA	131
FIGURA 58 - RESULTADO DAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DOS FILTROS COM CASCA DE PINUS, ANÉIS DE PET E DE CERÂMICA, EM DUPLICATA	138
FIGURA 59 - ACOMPANHAMENTO DA EFICIENCIA DE REMOÇÃO DOS FILTROS COM CASCA DE PINUS, ANÉIS DE PET E ANÉIS DE CERÂMICA	139
FIGURA 60 - ACOMPANHAMENTO DO pH DOS FILTROS	141
FIGURA 61 - ACOMPANHAMENTO DA PERDA DE CARGA DOS FILTROS	142
FIGURA 62 - ACOMPANHAMENTO DO pH DURANTE O CULTIVO DO INÓCULO	147
FIGURA 63 - FILTROS UMEDECIDOS COM MEIO MINERAL SIMPLES (MEIO 1) E MEIO PREPARADO EM TAMPÃO FOSFATO (MEIO 1- TF)	148
FIGURA 65 - GRÁFICO DO ACOMPANHAMENTO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS FILTROS EM ESTUDO	151

FIGURA 66 - COMPARAÇÃO DA ER DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO DOS FILTROS COM COMPOSTO: INOCULADO E NÃO INOCULADO	152
FIGURA 67 - GRÁFICO DO ACOMPANHAMENTO DA PERDA DE CARGA DOS FILTROS NO ESTUDO 2	153
FIGURA 68 - FOTOGRAFIA DOS FILTROS AO TÉRMINO DO SEGUNDO ESTUDO	153
FIGURA 69 - SISTEMA EMPREGADO NA PIRÓLISE DA BORRACHA DE PNEU	158
FIGURA 70 - CONCENTRAÇÃO DE VAPOR DE GASOLINA (TPH) NA ALIMENTAÇÃO DOS FILTROS	160
FIGURA 71 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS FILTROS NOS SETE MESES DE ESTUDO.....	160
FIGURA 72 - pH DOS FILTROS NO DECORRER DO EXPERIMENTO 3	161
FIGURA 73 - PERDA DE CARGA DOS FILTROS NO TERCEIRO EXPERIMENTO	162
FIGURA 74 - ACOMPANHAMENTO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS BIOFILTROS TRATANDO VAPORES DE GASOLINA C DO TERCEIRO EXPERIMENTO (ESTUDO 1)	163
FIGURA 75 - CROMATOGRAMA MOSTRANDO A REMOÇÃO DO FILTRO COMPOSTO EM SÉRIE NO DIA 80 DO PRIMEIRO ESTUDO	165
FIGURA 76 - ACOMPANHAMENTO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS BIOFILTROS TRATANDO VAPORES DE GASOLINA C DO TERCEIRO EXPERIMENTO (ESTUDO 2)	166
FIGURA 77 - CROMATOGRAMA COM A REMOÇÃO DOS FILTROS DE PNEU NO DIA 178 ...	169
FIGURA 78 - ACOMPANHAMENTO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS BIOFILTROS TRATANDO VAPORES DE GASOLINA C E A DO TERCEIRO EXPERIMENTO (ESTUDOS 2 E 3)	171
FIGURA 79 - FOTOGRAFIA DOS BIOFILTROS NO FINAL DOS EXPERIMENTOS	174
FIGURA 80 - FOTOGRAFIA DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO BIOFILTRO BORRACHA DE PNEU GRANULADA AO FINAL DE 210 DIAS DE OPERAÇÃO	175
FIGURA 81 - FOTOGRAFIA DO RESULTADO DA AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOSURFACTANTES PELOS MICRORGANISMOS DOS BIOFILTROS.....	176
FIGURA 82 - FOTOGRAFIA DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO SUPORTE DO BIOFILTRO BORRACHA DE PNEU GRANULADA AO FINAL DE 210 DIAS DE OPERAÇÃO	177
FIGURA 83 - FOTOGRAFIA DO CULTIVO DO FUNGO FILAMENTOSO ISOLADO DOS BIOFILTROS	178
FIGURA 84 - GRÁFICO DA ADSORÇÃO DE GASOLINA A EM BORRACHA DE PNEU	201
FIGURA 85 - GRÁFICO DA ADSORÇÃO DE GASOLINA C EM BORRACHA DE PNEU	201

FIGURA 86 - GRÁFICO DA ADSORÇÃO DE GASOLINA C EM ESFERAS DE VIDRO	201
FIGURA 87 - GRÁFICO DA ADSORÇÃO DE GASOLINA A EM COMPOSTO	202
FIGURA 88 - GRÁFICO DA ADSORÇÃO DE GASOLINA C EM COMPOSTO	202
FIGURA 89 - GRÁFICO DA ADSORÇÃO DE GASOLINA C EM CERÂMICA	202
FIGURA 90 - GRÁFICO DA ADSORÇÃO DE GASOLINA C EM CASCA DE <i>PINUS</i>	203
FIGURA 91 - GRÁFICO DA ADSORÇÃO DE GASOLINA C EM BAGAÇO DE CANA	203
FIGURA 92 - ESCOAMENTO ATRAVÉS DE UMA CONVERGÊNCIA	206
FIGURA 93 - MEDIDOR DE VAZÃO DO TIPO DIAFRAGMA	207

LISTA DE SIGLAS

ANIP	-	Associação Nacional de Indústrias de Pneumáticos
ANP	-	Agência Nacional de Petróleo
ASCE	-	<i>American Society of Civil Engineers</i>
AWWA	-	<i>American Water and Wastewater Association</i>
CETESB	-	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	-	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EPA	-	<i>Environmental Protection Agency</i> - Agência de Proteção Ambiental
FIEP	-	Federação das Indústrias do Estado do Paraná
IPT	-	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LABENG	-	Laboratório de Engenharia da Universidade Federal do Paraná
MS/MTb	-	Ministério da Saúde/ Ministério do Trabalho
NSW	-	<i>Environment Protection Authority</i> , da Austrália,
NY	-	<i>New York</i> - Nova Iorque
OECD	-	<i>Organization for Economic Co-operation and Development</i>
PRONAR	-	Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar
REPAR	-	Refinaria Presidente Getúlio Vargas.
SEMA	-	Secretaria Estadual do Meio Ambiente
UFPR	-	Universidade Federal do Paraná
USP	-	Universidade de São Paulo
UTFPR	-	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
USEPA	-	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
WEF	-	<i>Water Environment Federation</i>
WHO	-	<i>World Health Organization</i>

LISTA DE ABREVIATURAS

Ø	-	Diâmetro
μ	-	Viscosidade do ar
A	-	Área
aw	-	Atividade de água
BTEX	-	Benzeno, Tolueno, Etil-Benzeno e Xileno (<i>orto- meta- e para-</i>)
C/N	-	Relação carbono/nitrogênio
C:N:P	-	Relação carbono, nitrogênio e fósforo
CAG	-	Carvão ativado granulado
CG	-	Cromatografia a gás
CG/MS	-	Cromatógrafo a gás acoplado a espectro de massa
C _{in}	-	Concentração de hidrocarbonetos na entrada do sistema
C _{out}	-	Concentração de hidrocarbonetos na saída do sistema
CIV	-	Compostos inorgânicos voláteis
COV	-	Compostos orgânicos voláteis
CRMC	-	Anéis de cerâmica
D _{ext}	-	Diâmetro externo da circunferência
D _{int}	-	Diâmetro interno da circunferência
Dp	-	Diâmetro das partículas
EBRT	-	<i>Empty Bed Retention Time</i> - Tempo de residência do contaminante no filtro
EC	-	Capacidade de Eliminação
ER	-	Eficiência de remoção
ETE	-	Estação de tratamento de efluentes
FES	-	Fermentação no estado sólido
FID	-	<i>Flame ionization detector</i> - Detector de ionização de chama
FP - P	-	Filtro paralelo de borracha de pneu
1-FS P	-	Primeiro filtro do biofiltro em série de borracha de pneu
2- FS P	-	Segundo filtro do biofiltro em série de borracha de pneu
FP - P	-	Filtro paralelo de composto
1-FS P	-	Primeiro filtro do biofiltro em série de composto
2- FS P	-	Segundo filtro do biofiltro em série de composto
G	-	Velocidade mássica superficial
Gas A	-	Gasolina A, sem adição de etanol
Gas C	-	Gasolina C, com adição de 20-25% de etanol

gMS	-	Gramma de matéria seca
H	-	Altura
H ₂ O	-	Água
H ₂ S	-	Sulfeto de hidrogênio
HgCl ₂	-	Cloreto de mercúrio
K _H	-	Coeficiente de Henry
Meio 1-TF	-	Meio 1 - tampão fosfato
máx WHC	-	Máxima capacidade de retenção de água
mmH ₂ O	-	Milímetro de água
mmHg	-	Milímetros de mercúrio
MTBE	-	Metil- <i>tert</i> -butil éter
Na ₂ HPO ₄	-	Fosfato dibásico de sódio
NaH ₂ PO ₄	-	Fosfato monobásico de sódio
OL	-	<i>Organic load</i> - Carga orgânica de contaminante
(p)	-	Relação peso por peso
PAH	-	<i>Polyaromatic hydrocarbons</i> - Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
pH	-	Potencial Hidrogeniônico
PET	-	Polietileno
PVC	-	Cloreto de polivinila
Q	-	Vazão do gás
SL	-	Carga superficial de ar
SNC	-	Sistema nervoso central
SVE	-	<i>Soil vapour extraction</i> - extração de vapores do solo
TPH	-	<i>Total petroleum hydrocarbons</i> - Hidrocarbonetos totais de petróleo
U _o	-	Velocidade superficial
UFC	-	Unidades formadoras de colônias
ULA	-	Unidade de lodos ativados
UR	-	Umidade Relativa
V	-	Volume
(v)	-	Relação volume por volume
ε	-	Porosidade
ρ	-	Densidade do ar
ΔP	-	Perda de carga

RESUMO

A biofiltração é uma opção biotecnológica utilizada no controle da poluição atmosférica. Inicialmente utilizada para tratamento de odores, esta tecnologia vem sendo industrialmente empregada no tratamento de compostos orgânicos e inorgânicos voláteis em diferentes países desenvolvidos, apesar de ser pouco conhecida no Brasil. O ar a ser tratado é forçado a passar por um filtro, cujo suporte está impregnado de microrganismos - formando um biofilme. Os contaminantes são, então, mineralizados para manutenção do metabolismo microbiano. Os compostos monoaromáticos presentes na gasolina (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos - *orto*-, *meta*- *para*-) são tóxicos e carcinogênicos, tendo como principal rota de contaminação humana as vias respiratórias. O tratamento dos vapores de gasolina, emanados durante a remediação de áreas contaminadas, o armazenamento e a distribuição deste combustível, diminui os riscos à saúde da população. Na contaminação de ambientes sub-superficiais (solos e aquíferos) foi observado que a presença do etanol na gasolina comercializada no Brasil pode retardar ou impedir a biodegradação deste combustível, não existindo estudos referentes aos efeitos nos processos de biofiltração de gases. Os objetivos desta pesquisa foram: caracterizar diferentes materiais, avaliando suas potencialidades e limitações para uso como suportes em biofiltros; inocular os suportes com microrganismos capazes de degradar vapores de gasolina, a partir do isolamento e cultivo das cepas em laboratório; montar um sistema de biofiltração em escala laboratorial e acompanhar sua eficiência no tratamento de ar contaminado com vapores de gasolina A (sem etanol) e C (com 20-25% de etanol). Dos sete suportes caracterizados, dois foram escolhidos para os testes mais detalhados: composto e borracha de pneu granulada. A eficiência de remoção (ER) foi acompanhada com uso de CG-FID, durante sete meses. A boa *performance* dos biofiltros, que em alguns estudos atingiram 90-100% de ER, mostrou a potencialidade da aplicação da biofiltração no tratamento de ar contaminado com vapores de gasolina e no aproveitamento de resíduos industriais. Os dois bioreatores foram eficientes na remoção de vapores de gasolina C, em concentrações até 5 g.m^{-3} , e gasolina A, até 2 g.m^{-3} . Somente o filtro com borracha de pneu granulada promoveu a depuração eficiente de vapores de gasolina A com 4 g.m^{-3} . Diferentemente do que já foi observado em solos e aquíferos, nos biofiltros de composto os vapores de gasolina C foram mais facilmente degradados. Isto provavelmente ocorre em virtude da maior disponibilidade de aceptores finais de elétrons nos biofiltros e, também, do aumento na dissolução dos vapores no biofilme - consequência do efeito de co-solvência do etanol sobre os constituintes da gasolina, tornando-os mais disponíveis à degradação microbiana.

Palavras-chave: biofiltração, poluição atmosférica, vapores de gasolina, biodegradação, biotecnologia ambiental.

ABSTRACT

Biofiltration is a biotechnological option for air pollution control that was originally used to reduce the emissions of malodorous compounds from wastewater treatment plants, composting, and piggery facilities. Nowadays, this technique is also applied to the removal of volatile organic and inorganic compounds from industrial discharges and contaminated sites in many developed countries, although it is almost unheard of in Brazil. The process consists in the passage of a contaminated gaseous stream through a filter, the support of which is impregnated with microorganisms - forming a biofilm. In order to obtain energy for their metabolism, microorganisms destroy air contaminants down to their complete mineralization. Gasoline monoaromatic compounds (benzene, ethyl-benzene, toluene, xylenes - known as BTEX group) are toxic and carcinogenic, having the respiratory tract as their main human contamination route. The treatment of gasoline vapors emitted during storage, distribution, and also site remediation decreases the risks associated with the inhalation of these carcinogenic compounds. It has already been observed that in subsurface environments (soil and aquifers) the presence of ethanol in the gasoline commercialized in Brazil can delay or even hinder their natural biodegradation; however, the effects in biofiltration processes have not been studied yet. The purposes of the present research were: first, to characterize several materials, analyzing their potential and limitations to be used as supports in biofilters; second, to isolate gasoline-vapor degrader microorganisms and to inoculate them onto the support; third, to plan and install a bench scale biofilter; and, finally, to monitor the removal efficiency (RE) of biofiltration of gasoline A (without ethanol) and C (with 20-25% of ethanol) vapors. Two of the seven characterized supports were selected for detailed analyses: compost and granulated tire. RE analysis was followed by CG-FID, during seven months. The good performance of the biofilters showed the potential use of this technique for gasoline air pollution control and also for mitigating the environmental impact of industrial residues by using them as support materials for the filters. Both reactors were efficient in the removal of gasoline C vapors, in concentrations up to 5 g.m^{-3} , and gasoline A vapors, in concentrations up to 2 g.m^{-3} ; but only granulated tire biofilters were effective in treating gasoline A vapors in 4 g.m^{-3} concentrations. Unlike what has already been observed in soil and aquifers, gasoline C vapors were more easily degraded than gasoline A in compost biofilters. This may be due to a higher availability of final electron acceptors in the biofilters and also to an increase in the dissolution of vapors in the biofilm – a result of the cosolvency-effect of ethanol over the gasoline compounds, which renders them more available to biodegradation.

Key Words: biofiltration, air pollution control, gasoline vapors biodegradation, environmental biotechnology.

INTRODUÇÃO

Em todo o mundo a preocupação em relação à poluição atmosférica é crescente, mais especificamente à contaminação por substâncias com características de toxicidade e persistência que as tornam perigosas à saúde humana, às plantas e aos animais. A autoridade de proteção ambiental da Austrália verificou que é necessário o constante acompanhamento da concentração de benzeno, 1-3 butadieno e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar (NSW, 2003).

O vapor de gasolina consiste numa mistura de aproximadamente 90 hidrocarbonetos voláteis, incluindo cadeias alifáticas, cicloalcanos e aromáticos, notadamente o grupo BTEX (benzeno, tolueno, etil benzeno e xilenos - *orto*-, *meta*- e *para*-). Individualmente todos os compostos são biodegradáveis; contudo, em mistura alguns podem ser persistentes. Os BTEX são reconhecidamente tóxicos e carcinogênicos, tendo as vias respiratórias como principal rota de contaminação humana. A recuperação e o tratamento de vapores da gasolina diminuem os riscos ao meio ambiente e à saúde dos trabalhadores, consumidores e vizinhança de sistemas que produzem, armazenam e comercializam este combustível.

A maior contaminação do ar com emissões de gasolina ocorre durante as operações de carga e descarga de tanques não equipados com sistemas de recuperação de voláteis, nos diferentes níveis de distribuição. Os vapores liberados durante a remediação de áreas contaminadas também devem ser considerados e controlados.

Martins (2004) avaliou as emissões de compostos orgânicos voláteis (COV) em tanques de armazenamento de produtos químicos. Os tanques de gasolina figuraram como a segunda maior fonte de emissões atmosféricas, com perdas de 65,64 t.ano⁻¹. Em 1998, uma pesquisa realizada pela empresa CONCAWE, em 64 terminais marítimos da Comunidade Européia, concluiu que 13,2 mil t de gasolina foram emitidas sem controle para a atmosfera (CONCAWE, 2002). No Brasil, segundo SOUZA (2004), a perda total estimada foi de 13,4 mil t.ano⁻¹, considerando que durante o abastecimento de tanques a taxa de evaporação de gasolina com 25% (v) de etanol é de 200 g.m⁻³.

A biofiltração é uma opção para controle da poluição atmosférica, sendo um sistema de destruição de contaminantes gasosos, orgânicos ou inorgânicos. Há aproximadamente 60 anos já era aplicada na Comunidade Européia para o controle de emissões de gases na suinocultura e em estações de tratamento de efluentes (ETE). A partir da década de 80, passou a ser utilizada em escala industrial também nos Estados Unidos, no tratamento de odores e solventes. Este sistema é economicamente competitivo para concentração de poluentes até 5 g.m^{-3} (SOCCOL et al., 2003).

Nesta tecnologia o gás a ser tratado é forçado a fluir por um suporte poroso no qual microrganismos estão imobilizados, formando um biofilme. Os contaminantes são dissolvidos no biofilme, adsorvidos no suporte, degradados e mineralizados para geração de energia e manutenção do metabolismo microbiano.

A biofiltração pode ser empregada como tecnologia complementar aos tratamentos de remediação de áreas contaminadas e, também, na destruição de vapores emanados em todo sistema de armazenamento e distribuição de gasolina.

JUTRAS et al. (1997) descrevem a remediação de um local contaminado com 15 mil litros de gasolina. O procedimento iniciou com a extração dos vapores do solo (SVE- *soil vapor extraction*) e sua combustão. Nos três primeiros meses de operação a concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH - *total petroleum hydrocarbons*) era de 110 g.m^{-3} , diminuindo posteriormente para $9,8 \text{ g.m}^{-3}$. Nesta concentração a combustão mostrou-se proibitiva em termos de custo, já que o tempo estimado para remediação da área era de dois anos, sendo necessária neste período a adição de propano para atingir os limites da combustão. A partir desta etapa a biofiltração foi aplicada, tendo como suporte uma mistura de composto e terra diatomácea. A tecnologia apresentou eficiência de remoção de 90% e ocasionou uma diminuição no custo operacional do processo de 90%, já no primeiro ano.

Os resultados dos estudos de biofiltração de gasolina realizados no mundo não podem ser aplicados integralmente à gasolina comercializada no Brasil; isto porque ela possui 20-25% (v) de etanol em sua composição, sendo chamada de gasolina C.

Foi reportado por CORSEIUL e MARINS (1997), CORSEIUL e DAL MOLIN MARINS (1998) e CORSEIUL e FERNANDES (1999) que nos derramamentos de

gasolina C, tanto em solos quanto em aquíferos, a presença de etanol alterou a dinâmica da biodegradação e a mobilidade da pluma de contaminação, exigindo estudos específicos.

O fato que motivou este trabalho foi a inexistência de estudos científicos ou dados de campo que descrevam os efeitos da presença do etanol na biofiltração da gasolina comercializada no Brasil.

Esta pesquisa teve como principais objetivos: a montagem de um sistema de biofiltração em escala laboratorial, o acompanhamento da sua eficiência na depuração de ar contaminado com vapores de gasolina e a avaliação do efeito do tipo de gasolina A (sem etanol) e C no processo.

Para atingir este escopo a investigação foi desenvolvida segundo as seguintes etapas:

- 1- Contextualização do assunto (capítulos 1 e 2);
- 2- Verificação da potencialidade de diferentes materiais para utilização como suportes em biofiltros (capítulo 3);
- 3- Isolamento e cultivo de microrganismos degradadores de vapor de gasolina, para utilização como inóculo nos suportes (capítulo 4);
- 4- Montagem do sistema de biofiltração e definição das condições operacionais (capítulo 5);
- 5- Determinação das condições analíticas e de controle (capítulo 6);
- 6- Acompanhamento da biofiltração de vapores de gasolinas A e C (capítulo 7).

Os testes comparando a biofiltração das gasolinas A e C foram conduzidos durante sete meses. Neste período a eficiência de remoção (ER) dos contaminantes foi avaliada com dois suportes: composto (orgânico, com microrganismos autóctones) e borracha de pneu granulada (inerte, inoculado com microrganismos degradadores de vapor de gasolina).

O composto é um suporte comumente empregado em sistemas de biofiltração, nas escalas laboratorial e industrial; contudo, nenhum estudo reporta a utilização de borracha de pneu. Esta pode ser uma alternativa para a diminuição do impacto ambiental ocasionado pela inadequada disposição deste resíduo.

CAPÍTULO 1 – BIOFILTRAÇÃO: POTENCIALIDADES E APLICAÇÕES

1.1. INTRODUÇÃO

A biofiltração é uma tecnologia usada no controle da poluição atmosférica, que vem apresentando bons resultados no tratamento de emissões de compostos voláteis orgânicos (COV) e inorgânicos (CIV). Comparada às outras técnicas de tratamento biológico, a biofiltração é a mais simples e empregada, principalmente em virtude dos menores custos operacionais envolvidos.

Este capítulo apresenta uma revisão dos princípios desta tecnologia e suas aplicações.

1.2. TECNOLOGIAS PARA CONTROLE DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

Compostos voláteis são substâncias cuja pressão de vapor a 20°C é maior do que 0,01 psia (70 Pa, 0,5 mmHg) e cujos pontos de ebulição são inferiores a 260°C, apresentando, também, baixa solubilidade (SOUZA, 2004).

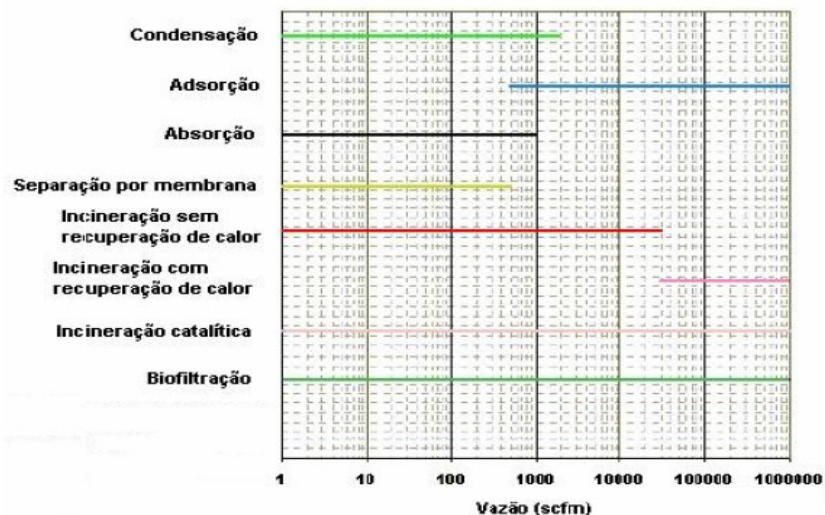
Processos que envolvem o manuseio de solventes, combustíveis, tintas e produtos químicos, locais de disposição de resíduos sólidos e ETE são fontes significativas de emissão destes compostos (SOCCOL et al., 2003; PAGANS, FONT e SANCHEZ, 2006; WU et al., 2006).

A problemática ambiental da presença de compostos voláteis na atmosfera deve-se ao fato de alguns serem tóxicos, apresentarem forte odor e estarem envolvidos com chuva ácida, *smog* fotoquímico e efeito estufa (SOCCOL et al., 2003; SOUZA, 2004; WU et al., 2006; SINGH, AGNIHOTRI e UPADHYAY, 2006).

Existem diferentes estratégias para controle da emissão de voláteis e, apesar de inúmeras variações serem possíveis, as mais aplicadas são: adsorção (para baixas concentrações), condensação (para altas concentrações), oxidação térmica e lavagem de gases (esta combinada ou não com tratamento biológico do efluente) (IKEMOTO, JENNINGS e SKUBAL, 2006). A escolha entre as tecnologias de recuperação ou destruição depende da natureza química do contaminante, das concentrações e das características operacionais do sistema, como temperatura,

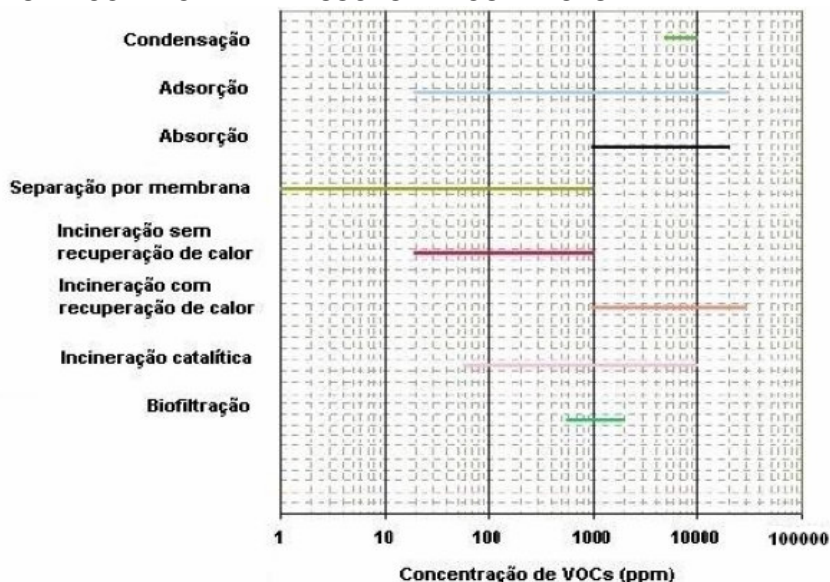
vazão e pressão (WU et al., 2006). As figuras 1 e 2 ilustram as faixas de vazão e de concentração, respectivamente, recomendadas para cada tecnologia.

FIGURA 1 – FAIXAS DE VAZÃO DE AR RECOMENDADAS PARA TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS



FONTE: ADAPTADO DE KHAN E GHOSHAL (2000)¹, apud MARTINS (2004)

FIGURA 2- FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTES RECOMENDADAS PARA TECNOLOGIAS DE CONTROLE DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS



FONTE: ADAPTADO DE KHAN E GHOSHAL (2000)¹, apud MARTINS (2004)

¹ KHAN, F. I.; GHOSHAL, A. K. Removal of volatile organic compounds from pollute air. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 13, p. 527-545, 2000.

Estas propriedades, combinadas à disponibilidade de utilidades (vapor, água, energia), aos custos operacionais, à eficiência de remoção requerida e aos resíduos gerados, direcionam a escolha da tecnologia mais adequada para o controle da emissão dos voláteis. A maioria delas são caras ou apresentam problemas de disposição dos resíduos/efluentes gerados (WU et al., 2006). A incineração de pequenas concentrações, por exemplo, exige a adição de outro combustível para atingir a temperatura de combustão adequada; a adsorção em carvão ativado, por sua vez, é um processo que requer constante regeneração deste adsorvente.

A biofiltração tem sido reportada como a melhor tecnologia para tratar ar com concentração de contaminantes até 5 g m^{-3} (EWEIS et al., 1998; LESON e WINNER, 1991; SOCCOL et al., 2003; WU et al., 2006). O seu mecanismo de atuação prevê a destruição dos contaminantes pela atividade microbiana em condições ambientes, originando baixos custos operacionais (LESON e WINNER, 1991; PARK e JUNG, 2006; SINGH, AGNIHOTRI e UPADHYAY, 2006).

Vazões de até $200 \text{ mil m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ podem ser tratadas por biofiltros, cujos volumes excedem 3 mil m^3 e trabalham com vazões específicas de alimentação de 10 a $200 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ (VAN GROENESTIJN e HESSELINK, 1993).

Comparado aos demais sistemas de tratamento de gases, a biofiltração apresenta vantagens e desvantagens, mencionadas na tabela 1:

TABELA 1 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DA BIOFILTRAÇÃO

VANTAGENS		DESVANTAGENS
1	Menor custo de investimento Menores custos operacionais Menor geração de resíduos Não necessita de fonte energética	Não é adequada para compostos que têm baixa adsorção ou são de difícil biodegradação
2	As unidades podem ser construídas para preencher, em tamanho e forma, uma unidade industrial, otimizando os espaços	Altas concentrações de contaminantes requerem unidades maiores
3	O sistema é versátil para tratar odores e compostos tóxicos Apresenta eficiência superior a 90% para concentrações de contaminantes inferiores a 1000 ppm	Emissões que variam severamente, em quantidade ou concentração de compostos, podem causar detrimento da performance das unidades
4	Possibilita o emprego de diferentes suportes, microrganismos e condições operacionais, específicas para cada emissão	Necessidade de um período para aclimação microbiana aos contaminantes, à carga e às condições operacionais

FONTE: ANIT e ARTUZ², apud SOCCOL et al., 2003.

² ANIT, S. B.; ARTUZ, R. J. Biofiltration of air. Disponível em <<http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/biotech-environm/MISC/biofilt/biofiltration.htm>> Acessado em 2002.

Nem sempre o tratamento biológico do ar é possível. Primeiro, porque é adequado para concentrações até 5 g.m^{-3} ; o processo se torna mais caro para valores maiores, em consequência dos controles de umidade e temperatura requeridos (GERRARD, METRIS e PÁCA, 2000). Segundo, porque a microflora presente deve ser capaz de mineralizar os contaminantes. Terceiro, porque a presença de particulados ou óleos pode ocasionar o entupimento do filtro. Finalmente, porque a degradação do contaminante é dependente da sua biodegradabilidade e solubilidade em água (BOHN, 1992).

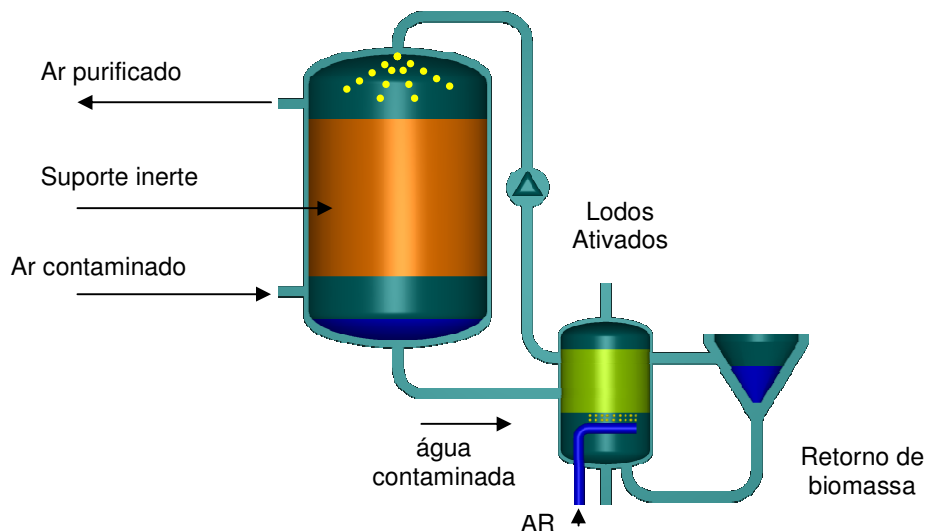
1.3. ESTRATÉGIAS BIOTECNOLÓGICAS PARA TRATAMENTO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

O tratamento de ar usando microrganismos pode ser feito por lavadores biológicos de gases (*bioscrubbers*), filtros biológicos de gotejamento (*biotricking filters*) ou biofiltros.

1.3.1. LAVADORES BIOLÓGICOS DE GASES

O *bioscrubber* (figura 3) consiste em um lavador de gases acoplado a uma unidade de lodos ativados (ULA). O ar contaminado é colocado em contato com água continuamente aspergida no filtro, resultando na dissolução dos contaminantes nesta fase móvel, sendo tratados na ULA (SOCCOL et al., 2003).

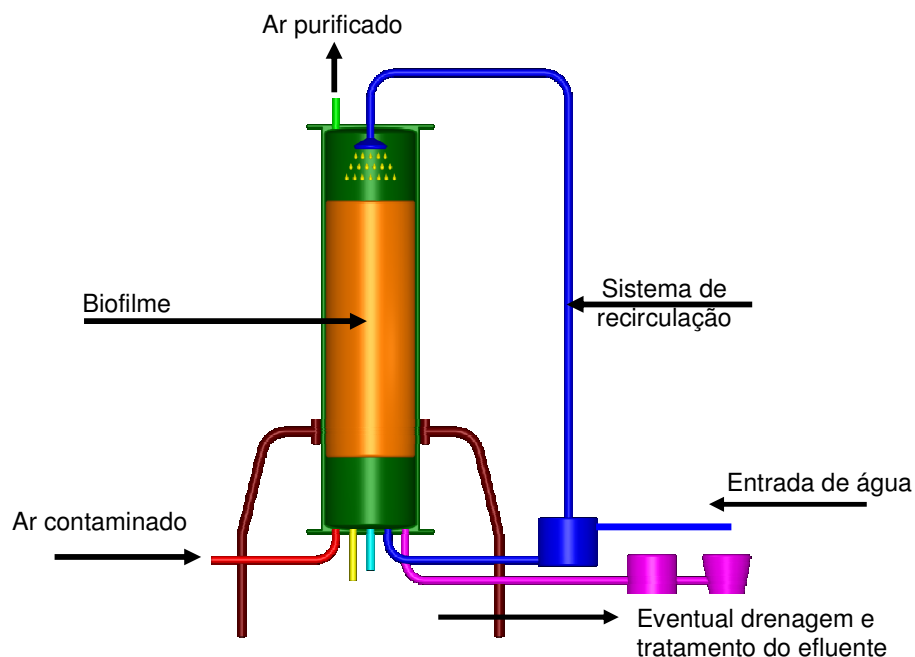
FIGURA 3 - ESQUEMA DE UM LAVADOR BIOLÓGICO DE GASES



1.3.2. FILTROS BIOLÓGICOS DE GOTEJAMENTO

Nestes sistemas (figura 4), o gás é forçado a passar pelo suporte inerte do filtro, no qual a biomassa microbiana está aderida. Uma fase móvel, formada por água e células, circula continuamente pelo suporte, não sendo necessária a ULA (EWEIS et al., 1998; SOCCOL et al., 2003), já que, em contraste com os *bioscrubbers*, a biodegradação ocorre na coluna do filtro (75%) e também na fase líquida recirculante (25%).

FIGURA 4 - ESQUEMA DE UM FILTRO DE GOTEJAMENTO PRA TRATAMENTO DE GASES



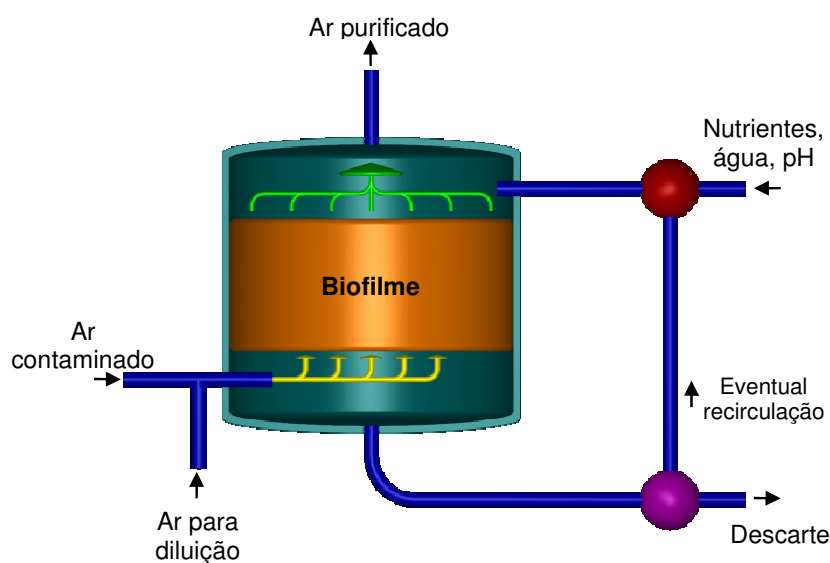
Estes filtros têm superfície menor do que os biofiltros, tornando-os inadequados para tratamento de compostos pouco solúveis; contudo, são sistemas interessantes no caso de compostos clorados ou sulfurados, que geram produtos extremamente ácidos a partir da sua degradação e/ou dissolução em água (GROENESTIJN e HESSELINK, 1993; IKEMOTO, JENNINGS e SKUBAL, 2006).

O maior desafio nestes sistemas é o acúmulo da biomassa e a transferência de oxigênio para os microrganismos; contudo, diferentemente do que acontece com os biofiltros, o pH e a umidade não são fatores limitantes (SON, STRIEBIG e REGAN, 2005).

1.3.3. BIOFILTROS

Os biofiltros, interesse deste trabalho (figura 5), são reatores de leito fixo, comparáveis aos sistemas de fermentação no estado sólido (FES). Como nos filtros de gotejamento, o gás é forçado a passar por um suporte, no qual microrganismos formam um biofilme. Contudo, não há excesso de água e, tampouco, sua contínua recirculação. A oxidação dos poluentes ocorre diretamente pelos microrganismos imobilizados no leito filtrante. A umidificação dos filtros é feita através da eventual aspersão de água e pela saturação do gás na entrada do sistema.

FIGURA 5 - ESQUEMA DE UM BIOFILTRO



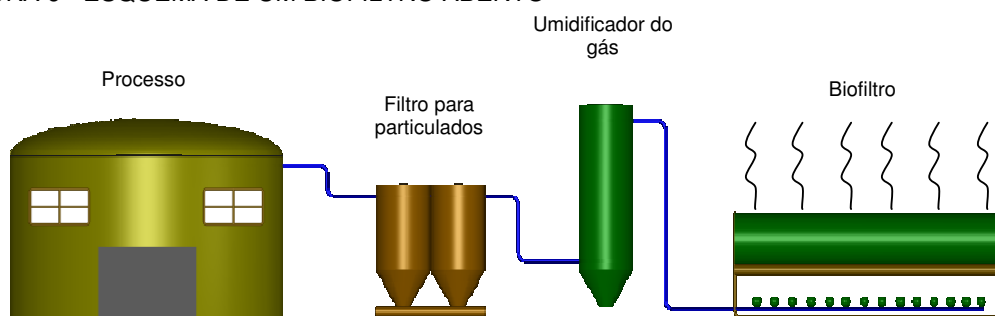
Usualmente nos sistemas com biocatalisadores imobilizados verifica-se uma atividade metabólica mais intensa do que naqueles com microrganismos suspensos, consequência da maior concentração celular (COHEN, 2001; SOCCOL et al., 2003). A microflora pode estar naturalmente adsorvida no suporte ou imobilizada por mecanismos artificiais (WRIGHT et al., 1997; COHEN, 2001; SOCCOL et al., 2003). Alterações fisiológicas podem ocorrer em sistemas imobilizados; entre outras, passam a apresentar maior resistência à toxicidade (LAZAROVA e MANEM³, 1995,

³ LAZAROVA, V; MANEM, J. Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment. **Water Research**, n. 29, p.2227-2245, 1995.

apud SOCCOL et al., 2003), o que pode ser explicado pela limitação da difusão dos nutrientes no suporte, reduzindo a concentração de compostos tóxicos (PANDEY e SOCCOL, 2000; PANDEY et al., 2001; SOCCOL et al., 2003).

Os biofiltros são encontrados nas versões aberta (figura 6) e fechada (figura 7). A primeira é formada por leitos de composto, terra ou cascas de árvores, com até 1 m de profundidade, sendo principalmente empregada no tratamento de odores e de compostos voláteis orgânicos. Em virtude do contato direto com o ambiente externo, este sistema é influenciado pelas condições meteorológicas (chuva, variações de temperatura).

FIGURA 6 - ESQUEMA DE UM BIOFILTRO ABERTO



FONTE: www.ambientebrasil.com.br

FIGURA 7 - EXEMPLOS DE BIOFILTROS ABERTOS INDUSTRIAIS



FONTE: www.bohnbiofilter.com

(continuação figura 7) - exemplos de biofiltros abertos industriais



FONTE: www.extention.iastate.edu



FONTE: www.roth-gmbh.net

A versão fechada é dividida em módulos, o que evita a compactação do leito permitindo maior altura do filtro. Cada módulo pode operar individualmente ou em série, adaptando o sistema a diferentes concentrações de contaminante e ajustando o número de módulos à eficiência de remoção requerida.

FIGURA 8 - ESQUEMA DE UM BIOFILTRO FECHADO, FLUXO DESCENDENTE

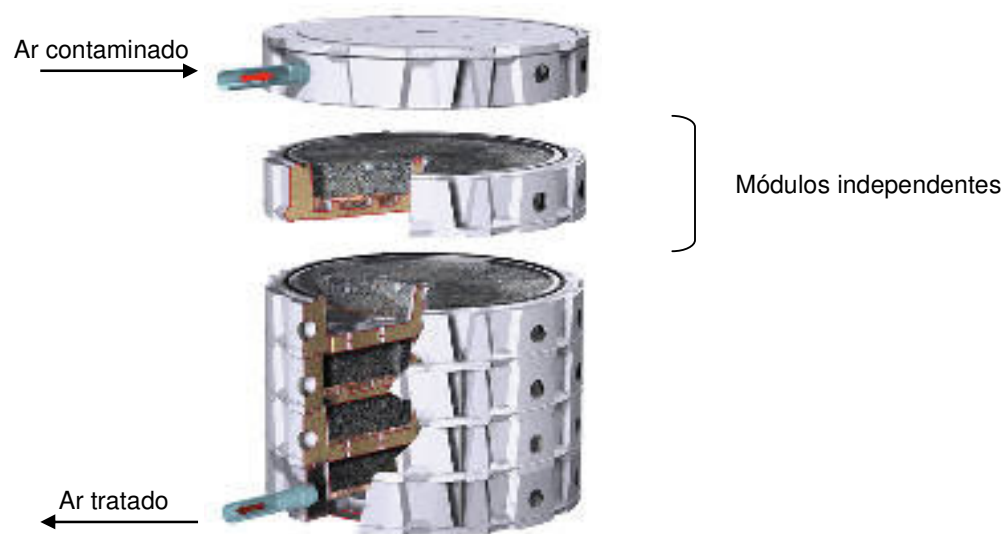
FONTE: www.biocube.com

FIGURA 9 - EXEMPLOS DE BIOFILTROS FECHADOS INDUSTRIAIS

FONTE: www.biocube.com

FONTE: Sierra Pine Corporation, Eugene, OREGON, USA.

A tabela 2 resume as características, vantagens e desvantagens destas três opções biotecnológicas empregadas no tratamento de emissões atmosféricas.

TABELA 2– CARACTERÍSTICAS, VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS TRÊS PROCESSOS BIOTECNOLÓGICOS EMPREGADOS NO TRATAMENTO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

	BIOFILTROS	LAVADORES BIOLÓGICOS DE GASES	FILTROS BIOLÓGICOS DE GOTEJAMENTO
	Biomassa imobilizada Fase aquosa estática Um reator	Biomassa suspensa Fase aquosa móvel Dois reatores	Biomassa imobilizada Fase aquosa móvel Um reator
VANTAGENS	Grande área superficial Fácil operação e <i>start-up</i> Baixos custos operacionais	Melhor controle das condições de reação Equipamento compacto Menor perda de carga	Melhor retenção para microrganismos de crescimento lento
DESVANTAGENS	Condições de controle operacional limitadas Adaptação lenta a variações na concentração dos gases Grande requerimento de área	Baixa superfície para a transferência de massa Desfavorável para microrganismos de crescimento lento Necessidade de disposição do excesso de lodo Dificuldade nos procedimentos de <i>start-up</i> Para altas taxas de degradação um suprimento extra de oxigênio pode ser requerido Investimento, custos operacionais e de manutenção altos	Baixa superfície para a transferência de massa Necessidade de disposição do excesso de lodo Dificuldade nos procedimentos de <i>start-up</i> Custos operacionais altos

FONTE: SOCCOL et al., 2003.

1.4. APLICAÇÕES DA BIOFILTRAÇÃO

Desde 1920 há relatos do uso de biofiltros no controle de odores da criação de animais na Comunidade Européia (VAN GROENESTIJN e HESSELINK, 1993).

Em 1957 a primeira patente de um biofiltro foi depositada por POMEROY⁴ nos Estados Unidos (LANGOLF e KLEINHEINZ, 2006). Também chamados de *soil*

⁴ POMEROY, R. D. 1957. US patent 2,793,096.

filters, os sistemas consistiam de uma abertura de buracos/poços no chão, preenchidos com solo ou composto. Ainda hoje estes filtros são usados em pequenas propriedades (EWEIS et al., 1998).

Em 1970, na Alemanha e na Holanda, outros suportes (casca de árvore, cavacos de madeira) começaram a ser empregados em sistemas mais avançados, quando o termo biofiltro passou a ser aplicado (EWEIS et al., 1998).

O tratamento de COV industriais iniciou em 1985, a partir do maior aprimoramento da técnica na Comunidade Européia. No início dos anos 90 aproximadamente trinta unidades industriais, com volumes superiores a 100 m³ foram construídas e, em 1997, já existiam mais de 500 biofiltros em operação comercial (IKEMOTO, JENNINGS e SKUBAL, 2006).

O número de aplicações tem aumentado nos últimos anos, em consequência: a) do aprofundamento do conhecimento dos processos de biodegradação envolvidos; b) do isolamento, da seleção e da construção genética de cepas capazes de utilizar metabolicamente compostos persistentes; c) do melhor controle das condições operacionais; d) do aprimoramento das técnicas de construção dos filtros; e) da crescente atenção à qualidade do meio ambiente; e f) dos padrões mais rigorosos para as emissões atmosféricas (CONVERTI e ZILLI, 1999).

Diferentes processos industriais vêm empregando a biofiltração (STEWART e BARTON, 1999; SOCCOL et al., 2003; VAN GROENESTJIN e KRAAKMAN, 2005), entre eles: usinas de compostagem (PAGANS, FONT e SANCHEZ, 2006), abatedouros (LUO e LINDSEY, 2006), aterros sanitários (GEBERT e GROENGROEF, 2006; DEVER, SWARBRICK e STUETZ, 2006) e unidades de biorremediação de áreas contaminadas (JUTRAS et al., 1997; WRIGHT et al., 1997).

O tempo de residência dos contaminantes no filtro (tabela 3) é diretamente proporcional à sua biodegradabilidade, concentração e solubilidade, podendo variar de poucos segundos até 15 min, no caso de misturas mais complexas. A eficiência de remoção (ER) do sistema é influenciada por diferentes parâmetros, entre eles as características do contaminante, a presença de microrganismos degradadores específicos, as condições de operação e as legislações ambientais locais.

TABELA 3 - EXEMPLOS DE BIOFILTROS INDUSTRIAIS

Indústria	Vazão (mil m ³ .h ⁻¹)	Contaminantes	Concentração (mg.m ⁻³)	Tempo de residência (s)	Eficiência de remoção (%)
Gelatina	35	Odores	não especificado	12-21	70-93
Cacau e chocolate	10	Odores	não especificado	22	99
Farinha de peixe	40	Odores	230	20	50-90
Tabaco	30	Odores, amônia e nicotina	amônia (1,5) e nicotina (3,5)	14	95
Estações de tratamento de efluentes	10	Odores	10	29	90-95
Pintura	11	Solventes orgânicos	1,8	38	90
Farmacêutica	7	Solventes orgânicos	não especificado	108	80
Produção de filmes	140	Solventes orgânicos	400	30	75
Cerâmica	30	Etanol	não especificado	8	98
Fundição	40	Benzeno	9	30	96

FONTE - CHRISTEN, 1999.

Em outubro de 2002, no estado de Baltimore, a empresa *Biocube Inc. of Victor*, instalou um sistema de biofiltração de gases numa estação de tratamento de efluentes, sendo que o resultado foi imediatamente elogiado pela vizinhança (CERMÁKOVA et al., 2004).

A NASA vem planejando viagens humanas à Lua em espaçonaves usando cabines ALS (*Advanced Life Support*) equipadas com biofiltros, para tratamento dos gases gerados pelos equipamentos e pelo metabolismo humano (LEE, HEBER e BANKS, 2005).

A aplicação de biofiltros em restaurantes foi reportada por MIAO, ZHENG e GUO (2005), tendo sido observada a ER de 95% para fumaça e odores de óleo na concentração de 120 mg.m⁻³, com tempo de residência de 18 s.

No Brasil as referências à tecnologia de biofiltração ainda são escassas. Foram levantadas três aplicações: a primeira sugerindo a tecnologia para o tratamento dos odores gerados na criação intensiva tecnificada de animais (BLEY JR, 2005); a segunda num estudo em escala laboratorial no tratamento de sulfeto de hidrogênio (H₂S), contaminante característico de indústrias papeleiras (TACLA, SOCCOL e KASKANTIS NETO, 2004); e a terceira no tratamento de odores da ETE do restaurante universitário da UFSC, em biofiltros com leito de turfa (BELLI FILHO et al., 2000).

Os contaminantes atmosféricos passíveis de serem tratados por biofiltração incluem, entre outros:

- estireno (PÁCA e KOUTSKÝ, 2000; WEIGNER et al., 2001; PÁCA et al., 2001);
- álcoois (SHAREEFDEEN et al., 1993; HODGE e DEVINNY, 1994; AURIA, AYCAGUER e DEVINNY, 1998; CHRISTEN et al., 2002; TERAN-PEREZ et al., 2002);
- terpenos (VAN GROENESTIJN e LIU, 2002; LANGOLF e KLEINHEINZ, 2006);
- benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno (BTEX) (PÁCA e KOUTSKÝ, 1994; PÁCA et al., 1997; MAREK et al., 1999 e 2001; MÉTRIS et al., 2001; SEED e CORSI, 1996; ABUMAIZAR, KOCHER e SMITH, 1998; GARCIA-PEÑA et al., 2001.; ACUÑA et al., 1999 e 2002; CHOI e OH, 2002; SENE et al., 2002; RENE, MURTHY e SWAMINATHAN, 2005; KLAPKOVÁ et al., 2006);
- gasolina (WRIGH et al., 1997; JUTRAS et al., 1997; ORTIS et al., 1998; NAMKOONG et al., 2003 e 2004)
- halogenados (DIKS, OTTENGRAF e VAN DEN OEVER, 1994);
- H₂S (CHO et al., 1991; ELIAS et al., 2002; TACLA, SOCCOL e KASKANTZIS NETO, 2004; BARONA et al., 2005; MORGAN-SAGASTUMNE e NOYOLA, 2006);

A tabela 4 classifica os contaminantes atmosféricos de acordo com sua biodegradabilidade em biofiltros.

TABELA 4 - CLASSIFICAÇÃO DE CONTAMINANTES DE ACORDO COM SUA BIODEGRADABILIDADE EM BIOFILTROS

ESTRUTURA	ALTA	BOA	MÍNIMA	NULA	INCERTA
Alifática	Butadieno	Hexano	Metano, Pentano	-	Acetileno
Aromática	Etil-benzeno Xileno Cresóis	Benzeno Estireno Tolueno Fenóis	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	-	-
Nitrogenada	Trimetil-amina	Amida Piridina Isonitrila, Acetonitrila	Nitrocompostos	-	Isocianato
Oxigenada	Butanol Etanol Metanol Acetaldeído Formaldeído Etil acetato Tetraidrofurano Acetona Ácido butírico	Metil-isobutil- cetona	Dioxana	-	Metilmetacrilato
Sulfurada	Metil- mercaptana	Tiofeno Sulfocianato Dimetil sulfeto	Disulfeto de carbono	-	Isotiocianato
Inorgânica	Ácido clorídrico Ácido sulfídrico Amônia Óxidos de nitrogênio (NOx -exceto nitrito) Óxidos de enxofre	-	-	-	-
Halogenada	-	Clorofenóis	Tetracloroeto de carbono Dicloroetano Diclorometano Pentaclorofenol Percloroetileno Tricloroetano Tricloroetileno	1-1-1- Tricloroetano	-

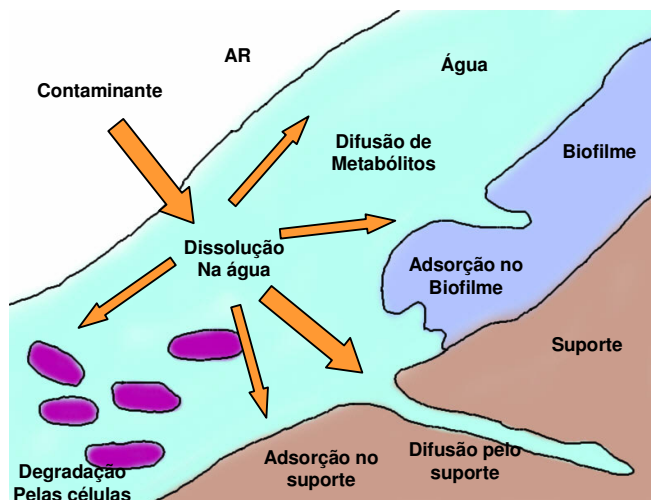
FONTE: CONVERTI e ZILLI, 1999.

1.5. PRINCÍPIO DA BIOFILTRAÇÃO

Na biofiltração o gás a ser tratado é forçado a fluir por um suporte poroso úmido (orgânico ou inorgânico), no qual microrganismos estão imobilizados, formando um biofilme. O objetivo da biofiltração é a mineralização do poluente, gerando dióxido de carbono, água e, em menor quantidade, biomassa (SOCCOL et al., 2003).

O poluente é removido do ar por dissolução, sorção e bio-oxidação (figura 8), ou seja, ele é dissolvido no biofilme e adsorvido pelo suporte, ficando disponível para a oxidação biológica, processo que se mantém de maneira dinâmica.

FIGURA 10 - PROCESSOS ENVOLVIDOS NA BIOFILTRAÇÃO DE GASES



FONTE: ADAPTADO DE CHITWOOD, DEVINNY e ARMSTRONG, 2000.

A biofiltração de gases se diferencia de outros processos de biorremediação por existir uma separação física entre os microrganismos e os contaminantes. Os contaminantes gasosos precisam ficar disponíveis aos microrganismos, dificultando o tratamento de substâncias hidrofóbicas.

1.6. PARÂMETROS OPERACIONAIS QUE INFLUENCIAM NA EFICIÊNCIA DA BIOFILTRAÇÃO

Os biofiltros seguem os princípios da fermentação no estado sólido (FES) em relação à influência de diferentes parâmetros operacionais, entre eles: umidade, atividade de água, aeração, controle de pH, temperatura e desenvolvimento microbiano (SOCCOL, 1994; RAIMBAULT, SOCCOL e CHUZEL, 1998; PANDEY et al., 2001; SOCCOL e VANDENBERGHE, 2003; BELLON-MAUREL, ORLIAC e CHRISTEN, 2003); entretanto, na biofiltração não ocorre a síntese, mas a degradação de compostos.

1.6.1. MICRORGANISMOS

A degradação dos contaminantes reflete a atividade de um sistema microbiano complexo e diversificado, organizado num biofilme. A enorme quantidade de ar passando pelo filtro garante sua constante alimentação com novas espécies (SOCCOL et al., 2003). Os biofiltros são sistemas abertos, nos quais o gás de entrada não é esterilizado, sendo filtrado somente com o objetivo de evitar o entupimento, que ocorreria pela retenção de partículas mais grosseiras no leito. Neste sentido, estima-se que a predominância dos microrganismos de interesse seja consequência da concorrência pelos nutrientes (BOHN, 1993).

Quando o sistema opera com COV os microrganismos predominantes são heterotróficos; quando opera com CIV há predominância de quimio-autotróficos (SWANSON e LOEHR, 1997).

A comunidade dos sistemas pode incluir bactérias, fungos, protozoários e invertebrados (SOCCOL et al., 2003). A sobreposição entre os grupos depende do contaminante; contudo, é possível observar que a maioria são bactérias (10^{10} UFC.g⁻¹MS) e fungos (10^6 a 10^7 UFC.g⁻¹MS) (VAN GROENESTIJN e HESSELINK, 1993).

A purificação do ar geralmente precisa da inoculação do biofiltro com culturas puras ou lodos ativados, previamente adaptados aos poluentes. Esta prática é particularmente eficaz na degradação de compostos orgânicos complexos ou recalcitrantes, como hidrocarbonetos aromáticos (ERGAS et al., 1995).

Em relação à microbiota dos biofiltros diferentes aspectos vêm sendo estudados, entre eles:

- o isolamento e a caracterização do biofilme (BENDINGER et al., 1990; CHO et al., 1991; SHAREEFDEEN et al., 1993; MALLAKIN e WARD, 1996; ANDREONI et al., 1997; LIPSKI et al., 1997; REICHERT, LIOSKI e ALTENDORF, 1997; SHIM et al., 2006);
- o uso de inóculo específico:
 - bacteriano (CHRISTEN et al., 2002; DIKS, OTTENGRAF e VAN DEN OEVER, 1994; JANG, HIRAI e SHODA, 2006; KLAPKOVÁ et al., 2006; LEE et al., 2006; PARK e JUNG, 2006) ;

- fúngico (WOERTZ e KINNEY, 2000; GARCIA-PEÑA et al., 2001; CHRISTEN et al., 2002; SPIGNO et al., 2003; ALBA, CONDE e PEREZ-GUEVARA, 2003; MOE e QI, 2004; ARRIAGA et al., 2006);
- lodo de ETE (WU et al., 2006; SINGH, AGNIHOTRI e UPADHYAY, 2006);
- mistura com composto ou solo contaminado (MA, ZAHO e YANG, 2006; QUI, MOE e KINNEY, 2006);
- isolamento de microrganismos de solos contaminados (PÁCA, 1995; PÁCA e KOUTSKÝ, 2000; WEIGNER et al., 2001; KHAMMAR et al., 2004);
- os efeitos das condições de cultivo no crescimento microbiano (KENNES et al., 1995; KRISHNAYA et al., 1999; WEIGNER et al. 2001);
- os efeitos da adição de nutrientes no sistema (SORIAL et al., 1997; MORALES, REVAH e AURIA, 1998; MOE e IRVINE, 2001; TERAN-PEREZ et al., 2002; ACUÑA et al., 2002; SON, STRIEBIG e REGAN, 2005);
- o escape de microrganismos dos biofiltros (OTTENGRAF e KONINGS, 1991; BECKER e RABE 1997; PRENAFETTA-BOLDU, SUMMERBELL e DE HOOG 2006).

A utilização de fungos em biofiltros tem sido reportada como vantajosa, porque: a) aparentemente estes microrganismos exibem maiores taxas de degradação de contaminantes do que bactérias; b) as hifas aéreas dos fungos filamentosos possibilitam o tratamento direto dos gases, aumentando a degradação de compostos hidrofóbicos (ARRIAGA et al., 2006); c) eles necessitam de menor atividade de água, sendo mais tolerante aos problemas de secagem, comuns em biofiltros (ARRIAGA e REVAH, 2005; QI, MOE e KINNEY, 2006; JIN, VEIGA e KENNES, 2006).

Em suportes ligninocelulósicos (madeira, palha e bagaço), os fungos secretam enzimas não específicas que degradam a lignina, como peroxidases e lacases, que podem acabar atuando sobre contaminantes aromáticos, por cometabolismo (VAN GROENESTIJN e KRAAKMAN, 2001; PRENAFETTA-BOLDU, SUMMERBELL e DE HOOG, 2006). Esta degradação normalmente é conduzida por alguns basidiomicetos, conhecidos como fungos da podridão branca da madeira.

A imobilização dos microrganismos nos suportes pode ser feita por: adsorção (natural ou induzida), aprisionamento (membranas ou polímeros) e entrelaçamento das células (COHEN, 2001; SOCCOL et al., 2003). COHEN (2001) comparou a utilização das técnicas de adsorção e de aprisionamento em biofiltros, verificando que a primeira é mais indicada para unidades tratando gases contaminados com maior diversidade de substâncias. A superfície das células microbianas contém uma série de grupos reativos e a imobilização por adsorção ocorre através de diferentes ligações, iônicas e/ou covalentes, e também pela síntese de polissacarídeos pelas células.

Em relação à dispersão de microrganismos do biofiltro, a concentração de células bacterianas e de esporos fúngicos nas emissões tratadas é somente um pouco maior do que aquela observada nos gases afluentes, sendo os valores próximos de 10^3 e 10^4 UFC.m⁻³ de gás tratado. Estas concentrações são comparáveis às aquelas normalmente encontradas em ambientes internos (VAN GROENESTIJN e HESSELINK, 1993; DIKS e OTTENGRAF⁵, apud ZILI e CONVERTTI, 1999). Assim como emitem, os biofiltros também capturam microrganismos do ar; contudo, PRENAFETTA BOLDU SUMMERBELL e DE HOOG (2006) consideram a necessidade de normas estritas de biossegurança para sistemas de biofiltração de gases, visto que os microrganismos emitidos por estas fontes podem estar envolvidos com infecções humanas. Atenção especial deve ser dada à emissão dos biofiltros utilizados em indústrias de alimentos, biotecnológicas e farmacêuticas.

1.6.2. SUPORTES

O suporte sustenta o crescimento microbiano e intervém diretamente na interação entre contaminante, microrganismos, água e oxigênio. Sua escolha interfere diretamente na performance do processo (SOCCOL et al., 2003), sendo influenciada pelas necessidades de otimização do volume de reação, de eficiência de remoção, de minimização do consumo de energia e dos custos de manutenção. Em particular, o material deve garantir a estabilidade do leito e condições ótimas

5 DIKS, R. M. M.; OTTENGRAF, S. P. P. *VDI Berichte 735*, Düsseldorf, VDI, Verlag, p. 7, 1989.

para os microrganismos, constituindo, ao mesmo tempo, suporte mecânico, reserva de nutrientes e de umidade (CONVERTTI e ZILLI, 1999).

Os suportes típicos apresentam áreas superficiais de 6 a 10 m².g⁻¹ (COHEN, 2001; RAMÍREZ-LOPES et al., 2003). O maior acúmulo da biomassa ocorre quando os poros possuem de uma a cinco vezes o tamanho da bactéria (COHEN, 2001).

Os materiais são divididos em três tipos: orgânicos (composto, turfa, solo, madeira), inertes (cerâmica, pérolas de vidro, anéis de plástico, lava, espuma de poliuretano, perlita, vermiculita) e a mistura dos dois (SCHROEDER, 2002; SOCCOL et al., 2003), sendo os mais empregados solo e composto combinados com suportes inertes (WEF/ASCE, 1995).

São observadas diferenças no desempenho de suportes orgânicos e inorgânicos, sendo estes mais interessantes em procedimentos mais longos, em virtude de estarem sujeitos a menor compactação e perda de carga. (COHEN, 2001; SOCCOL et al., 2003).

A natural presença de microrganismos nos suportes orgânicos diminui os custos relacionados à inoculação do sistema, mas nem sempre garante uma eficiente remoção do contaminante, incentivando estudos a partir da inoculação com microrganismos degradadores específicos (GARCIA-PEÑA et al., 2001; CHRISTEN et al., 2002; CERMÁKOVA et al., 2004; MOE e QI, 2004; ARRIAGA et al., 2006; JIN, VEIGA e KENNES, 2006; LANGOLF e KLEINHEINZ, 2006; LEE et al., 2006; SHIM et al., 2006). Além disto, suportes orgânicos normalmente contêm certa quantidade de nutrientes, favorecendo a adesão e o crescimento microbiano e exigindo, entretanto, trocas mais freqüentes (COHEN, 2001).

Os suportes inorgânicos apresentam boas propriedades de fluxo, em consequência de apresentarem tamanho e porosidade uniformes (COHEN, 2001); contudo, a falta de nutrientes obriga a constante umidificação dos filtros com soluções minerais contendo nitrogênio, fósforo e oligoelementos. Além disto, estes materiais devem ser inoculados com solo, composto, lodo de ETE ou culturas puras (SOCCOL et al., 2003). Anéis de plástico freqüentemente são usados, mas, em função da superfície lisa, precisam de maior tempo para atingir boa eficiência de remoção dos contaminantes (VAN DEN BERG e KENNEDY, 1981).

Suportes orgânicos apresentam maior adsorvidade microbiana. Por exemplo, a adsorção em pedaços de madeira está estimada em 248 mg.g^{-1} , enquanto que em sílica inorgânica este valor é de 2 mg.g^{-1} . Esta diferença é atribuída à maior quantidade de grupos reativos e à presença de certos nutrientes nos materiais orgânicos (COHEN, 2001).

Os materiais inorgânicos consistem numa variedade de óxidos metálicos. Como a adesão dos microrganismos ocorre em condições aquosas há formação de hidróxidos metálicos, originando ligações covalentes entre os microrganismos e os suportes. Isto explica a adesão microbiana em vidro ou cerâmica, já que estas ligações superam as repulsões eletrostáticas entre células e suportes com mesma carga (COHEN, 2001). Para aumentar a capacidade de adsorção microbiana os suportes inorgânicos também podem ser tratados quimicamente, com glutaraldeído por exemplo, induzindo a formação de ligações covalentes.

Para prevenir o aumento da perda de carga do sistema, o envelhecimento do leito, a formação de caminhos preferenciais e de zonas não homogêneas, materiais orgânicos geralmente são misturados a inertes, como esferas de poliestireno, partículas de lava, esferas de vidro, argila porosa e cerâmica. Esta combinação melhora a distribuição do fluxo gasoso e diminui as perdas de carga, agregando as vantagens dos diferentes tipos de materiais (CONVERTTI e ZILLI, 1999; LIANG et al., 2000; SOCCOL et al., 2003).

1.6.3. pH

Tanto o pH do suporte como aquele que se estabelece no sistema em consequência da ação microbiana devem ser considerados no biofiltro.

O pH do suporte e a presença de sais influenciam na imobilização microbiana. Em pH mais baixos acontece maior adsorção, porque a carga negativa da superfície celular é reduzida, diminuindo a repulsão eletrostática, que aconteceria entre o microrganismo e o suporte com cargas iguais (COHEN, 2001). Segundo KOLOT e ROBERT⁶ (apud SOCCOL et al., 2003) o aumento nos íons Cálcio de 0,1 para 1%

⁶ KOLOT, F. B; ROBERT, E (Eds), 1988. **Immobilized Microbial Systems: Principles, Techniques and Industrial Applications**. Krieger, New York.

diminuiu em oito vezes a carga negativa na superfície microbiana. Em cerâmica, um estudo comparativo entre pH 4 e 6 mostrou que em pH mais ácido ocorreu maior interação entre células e suporte (COHEN, 2001).

Para melhor degradação de COV alguns autores sugerem a manutenção do pH entre 7 e 8,5 (OTTENGRAF et al., 1996), enquanto outros demonstraram que existem vantagens em operar biofiltros com pH mais baixo (VAN GROENESTIJN e KRAAKMAN, 2001; ARRIAGA e REVAH, 2005). É certo que este parâmetro acaba impondo uma pressão seletiva na comunidade microbiana do filtro (QI e MOE, 2006), não sendo possível qualquer generalização.

A degradação de determinados compostos pode naturalmente conduzir a alterações do pH, como no caso dos sulfurados ou nitrogenados (CHAN e LIN, 2006). Carbonato de cálcio ou cascas de ostras são usados nestes casos na tentativa de aumentar a capacidade tampão dos suportes (OTTENGRAF e VAN DEN OEVER, 1983; ERGAS et al., 1995).

A acidificação do biofiltro, assim como o caráter ácido do gás, do material filtrante ou do percolado, pode causar a corrosão de tubulações e equipamentos, sendo necessário seu contínuo monitoramento, bem como a utilização de materiais resistentes (CONVERTI e ZILLI, 1999).

1.6.4. UMIDADE

Os papéis da água no biofiltro são: manutenção da atividade microbiana, reposição de nutrientes, retirada de sub-produtos tóxicos (quando na forma de filme móvel) e difusão dos poluentes (EWEIS et al., 1998).

A umidificação é feita através de duas abordagens: pela saturação do ar na entrada do sistema e pela aspersão de nutrientes no suporte durante a biofiltração.

A umidade do suporte deve ser mantida ao redor de 40 a 80%, pois valores baixos levam ao ressecamento do filtro e à perda da atividade biológica e elevados ocasionam maiores perdas de carga, dificuldades na transferência de massa, criação de áreas com deficiência de oxigênio e compactação do leito (ABUMAIZAR, KOCHER e SMITH, 1998).

Por exemplo, os estudos de KLAPKOVÁ et al. (2006) mostram que o meio com maior umidade (70%) apresentou a melhor eficiência de remoção (ER) de tolueno e xileno.

MORALES et al. (2003) verificaram queda na ER quando a umidade diminuiu para 60%.

AURIA et al. (1998) observaram a influência da umidade em filtros de turfa tratando vapores de etanol, com valores entre 35 e 70%. Com a secagem do leito de 70 para 59% a capacidade de eliminação do sistema caiu de 27 para 4 g.m⁻³.h⁻¹. Secagens mais severas causaram danos irreversíveis no suporte e na comunidade microbiana.

SUN et al. (2002) avaliaram este parâmetro em biofiltros tratando tolueno, tendo como suporte partículas de 3-5 mm de composto:perlita (7:3). A capacidade de degradação foi maior nos leitos com maior umidade inicial, sendo a umidade de 60% reportada como a ideal.

A remoção de COV aromáticos e sulfeto de hidrogênio no biofiltro de composto do estudo de ERGAS et al. (1995) mantinha-se eficiente com umidade entre 50-55%.

O controle desta variável muitas vezes é feito através amostragens; porém, métodos de pesagem do filtro são aplicados e, apesar de mais caros, são mais seguros (VAN GROENESTIJN e HESSELINK, 1993; ROZICH, 1995).

Diferentes pesquisas têm observado a secagem dos leitos apesar da sua umidificação, sendo sua manutenção reportada como o parâmetro de mais difícil controle (LESON e SMITH, 1997; VAN LITH, LESON e MICHELSEN, 1997; ORTIZ et al., 1998; ABUMAIZAR, KOCHER e SMITH, 1998; MAREK et al., 1999; ELIAS et al., 2002; ORTI, REVAH e AURIA, 2003; IRANPOUR et al., 2005).

As principais causas da secagem dos leitos são as mudanças na temperatura do gás, o aquecimento do leito, a incompleta umidificação do ar de entrada e o calor gerado na oxidação biológica dos poluentes (MORALES et al., 2003). Quanto maior for a atividade microbiana maior será a perda de umidade por evaporação (PÁCA e KOUTSKÝ, 1997; LESON e SMITH, 1997).

1.6.5. NUTRIENTES

Os nutrientes mais importantes para manutenção da atividade microbiana são: carbono, nitrogênio, fósforo, enxofre e oligoelementos (minerais/vitaminas). Normalmente o contaminante é a fonte de carbono disponível para o biofilme, enquanto os demais nutrientes são fornecidos através de soluções minerais aspergidas no filtro.

Particularmente, o fornecimento de nitrogênio é essencial para os organismos, por este ser constituinte de proteínas e ácidos nucléicos, representando 15% do peso seco das células (U.S.EPA, 2004). É fornecido à população microbiana nas formas inorgânicas, como sais de amônio e nitrato (IKEMOTO, JENNINGS e SKUBAL, 2006; WU et al., 2006)

SORIAL et al. (1997) reportaram que o uso de sais de amônio resultou no desenvolvimento e acúmulo de bactérias nitrificantes no suporte do filtro em estudo.

1.6.6. TEMPERATURA

A temperatura influencia no crescimento microbiano através dos seus efeitos sobre a atividade enzimática e, conseqüentemente, sobre os vários processos metabólicos (TORTORA, FUNKE e CASE, 2000). Apesar das velocidades de reação e difusão aumentarem com a temperatura, este efeito é compensado pela diminuição da solubilidade dos gases no biofilme e da capacidade de adsorção do suporte (CONVERTI e ZILLI, 1999).

WU et al. (2006), variaram a temperatura de um filtro tratando xileno entre 20 e 27°C e verificaram que o aumento na temperatura do leito melhorou a ER do sistema, muito provavelmente por ter favorecido o aumento da atividade microbiana.

Segundo o U.S.EPA (2004) a temperatura é a variável mais crítica no processo de biofiltração, porque uma única entrada de ar muito quente já é suficiente para destruir o biofilme do sistema. Outras variáveis, como a umidade, por exemplo, não apresentam efeito imediato, existindo diversos estudos que mencionam a retomada da eficiência dos filtros a partir da correção deste parâmetro.

Em sua maioria, os microrganismos são ativos entre 10 e 45°C (VAN GROENESTIJN e HESSELINK, 1993; KENNES e THALASSO, 1998). Para

minimização de custos operacionais seria ideal que os gases fossem tratados na temperatura em que saem dos processos. Na prática eles são resfriados por umidificação (U.S.EPA, 2004), com os biofiltros operando entre 20 e 40°C (GROENESTIJN e HESSELINK, 1993; IKEMOTO, JENNING e SKUBAL, 2006). Entretanto, a utilização de microrganismo termofílicos também vem sendo explorada, como na biofiltração de benzeno em 60°C (ROZICH, 1998).

1.6.7. PRESSÃO

O gás pode ser alimentado por fluxo ascendente ou descendente. Alguns autores afirmam que o processo descendente oferece melhor distribuição do gás (EWEIS et al., 1998) e da umidade (LIANG et al., 2000) e previne a secagem de partes inferiores do leito (VAN GROENESTIJN e HESSELINK, 1993).

A pressão do sistema se torna um problema quando há acúmulo de biomassa no filtro ou compactação do leito, decorrente de excesso de umidade ou de ataque microbiano ao suporte. O aumento da pressão pode ocasionar a formação de caminhos preferenciais no filtro, diminuindo a ER.

A mistura do leito vem sendo sugerida como alternativa à compactação de filtros de composto e terra, aumentando a eficiência do processo e auxiliando na manutenção da umidade (MORGAN SAGASTUME e NOYOLA, 2006).

1.6.8. CARACTERÍSTICAS DOS CONTAMINANTES

A chave do processo de biofiltração baseia-se na transferência do oxigênio e dos contaminantes aos microrganismos. Ocorre, inicialmente, a dissolução do gás na camada líquida que envolve o biofilme, depois sua difusão pelo líquido até os microrganismos e, finalmente, sua degradação pelas células (EWEIS et al., 1998; COHEN, 2001). Portanto, o sucesso depende da biodegradabilidade da substância, das razões de transferência de massa interfacial gás/líquido e dos coeficientes de difusão aquosa do contaminante, produtos e oxigênio.

Na interface líquida, a razão da concentração da substância gasosa na água obedece a lei de difusão de gases em líquidos – Lei de Henry (equação 1) (HODGE e DEVINNY, 1997; ERWEIS et al., 1998).

$$K_H = \frac{C_G}{C_L} \quad (1)$$

na qual, em equilíbrio, C_G é a concentração do composto na fase gasosa, K_H é o coeficiente de Henry e C_L é a concentração no líquido. Quanto menor for o K_H , maior será solubilidade do gás no líquido.

Compostos pouco solúveis, com coeficiente de Henry maiores do que 10, são considerados impróprios para tratamento em biofiltros, devido à baixa taxa de transferência interfacial de massa (VAN GROENESTIJN e HESSELINK, 1993).

A comparação da adsorção de compostos entre biofilmes e água é questionável. Diversos estudos reportaram que o K_H em suspensões microbianas é de dez a cem vezes menor do que em água pura (DAVISON et al., 2000; BARTON et al., 2003).

Um sistema com biocatalisadores imobilizados pode ser considerado como uma mistura bifásica: uma fase de biomassa (membranas, lipídios, proteínas) e outra aquosa. A lei de Henry só pode ser aplicada em soluções diluídas, cuja concentração mássica do soluto é inferior a 10%. Conseqüentemente, modelamentos matemáticos de sistemas de biorremediação de solos/aquíferos e de biofiltração de gases que consideram os coeficientes de partição em água pura, incorrem em grandes erros quando estimam o transporte real (BARTON et al., 2003). Mesmo não estando contaminado com microrganismos um aquífero pode apresentar, por exemplo, altas concentrações de sais ou de compostos orgânicos, que também alteram o K_H (DAVISON et al., 2000).

Foi observado que os compostos BTEX, apesar de pouco solúveis (2 a 11 mg.L⁻¹), apresentam boas taxas de biodegradação em biofiltros (VAN GROENESTIJN e HESSELINK, 1993).

A transferência de massa é bastante relevante no caso de compostos hidrofóbicos, como hexano. Novos métodos vêm sendo desenvolvidos para otimizar este parâmetro. Reatores do tipo *two-liquid-phase* (TLPR), nos quais há a inclusão de uma fase orgânica hidrofóbica, podem aumentar significativamente a transferência dos poluentes aos microrganismos. A escolha do solvente é uma etapa crucial, pois ele não deve ser biodegradável, volátil ou miscível, tendo sido silicone o mais usado (ARRIAGA et al., 2006).

1.6.9. ALIMENTAÇÃO CONTÍNUA E INTERMITENTE

Uma das preocupações quanto à utilização industrial de biofiltros é a manutenção da sua estabilidade mesmo após paradas de processo, como as ocasionadas durante férias, finais de semanas e feriados. Diferentes pesquisas têm demonstrado o retorno da eficiência do sistema logo após a retomada do processo (JANG, HIRAY e SHODA, 2006). Nestes, o que tem variado é o tempo de re-aclimação, que é dependente do tipo de contaminante, da população microbiana e da carga fornecida (MARTIN e LOHER, 1996; ELMIRINI et al., 2004; MOE e QI, 2004)

Alguns estudos avaliaram o efeito da alimentação intermitente durante o *start-up* dos filtros (WEBSTER, COX e DESHUSSES, 1999; QI e MOE, 2006), enquanto outros investigaram seu efeito ao longo do processo (MOE e QI, 2004 e 2005; LUO e LINDSEY, 2006).

Por exemplo, nos estudos de QI e MOE (2006) o biofiltro tratando solventes de pintura que recebeu alimentação contínua durante o *start-up* atingiu ER de 97-99% em três semanas de adaptação, enquanto que o que recebeu alimentação intermitente (8h.dia⁻¹) demorou seis semanas para atingir ER de 90%.

1.7. CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS

A comparação dos custos entre os sistemas de biofiltração mencionados na literatura é muito difícil. Mesmo assim, em relação a outras técnicas de tratamento, não existe dúvida sobre o benefício econômico da biofiltração, em consequência de: a) baixos custos operacionais, b) escassa produção de sub-produtos, c) fácil operação, d) estabilidade em paradas de processo, e) baixa temperatura de trabalho, f) baixo custo dos materiais, g) tecnologias simples de construção, h) sistemas de controle simples e i) consumo energético limitado.

Entre as diversas técnicas de tratamento, como bioabsorção, absorção química, adsorção e ozonização, a biofiltração permite economizar, dependendo da composição do gás, respectivamente 15-30%, 45-70%, 50-75% e 80% dos custos totais (CONVERTI e ZILLI, 1999).

As despesas geralmente aumentam com: a elevada concentração de poluentes no gás, a baixa biodegradabilidade dos componentes, a necessidade de pré-tratamentos do ar e a falta de espaço próximo da fonte de poluição.

O custo da construção de um biofiltro aberto, de único estágio, pode oscilar na Comunidade Européia entre 300 e mil dólares por área de material filtrante e entre 600 e mil dólares nos EUA (LESON e WINER, 1991; CONVERTI e ZILLI, 1999). Caso a falta de espaço imponha a construção de um biofiltro fechado suspenso, estes valores podem chegar até 3,8 mil e 5,7 mil dólares (CONVERTI e ZILLI, 1999).

CAPÍTULO 2 - CARACTERIZAÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA POR VAPORES DE GASOLINA

2.1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas causados pela industrialização é a quantidade de substâncias químicas lançadas nos solos, nas águas subterrâneas e superficiais, nos sedimentos e no ar.

Em todo o mundo há uma crescente preocupação em relação a poluentes atmosféricos conhecidos como *hazardous air pollutants*. A *Organization for Economic Co-operation and Development* (OECD) os define como “contaminantes gasosos, aerossóis ou particulados, presentes no ar ambiente em quantidade traço, com características de toxicidade e persistência que os tornam perigosos à saúde humana, às plantas e aos animais” (NSW - EPA 94/119).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S.EPA - *United States Environmental Protection Agency*) lista 188 compostos como poluentes atmosféricos perigosos. Destes, a NSW (*Environment Protection Authority*), da Austrália, mediu mais de 80 e, levando em consideração os níveis de detecção e as toxicidades individuais, três mostraram-se preocupantes: benzeno, 1-3 butadieno e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. O estudo concluiu que é necessário acompanhamento da concentração destas substâncias no ar para assegurar que os níveis, atualmente aceitáveis, não venham a subir (NSW, 2003; DEC, 2004/120).

A gasolina é um combustível obtido do refino do petróleo, a partir de diferentes etapas. De um modo geral, o processo começa com uma destilação, da qual aproveita-se a nafta e uma outra parcela chamada gasóleo. O gasóleo passa por um craqueamento catalítico, do qual é obtida uma outra nafta, chamada nafta de craqueamento, adicionada àquela da destilação. O tempo para produção da gasolina varia muito, dependendo do petróleo, dos processos utilizados, da quantidade e do tipo de gasolina, podendo levar de algumas horas a uma semana (BR DISTRIBUIDORA S.A., 2006).

A gasolina é uma mistura bastante complexa, com mais de uma centena de hidrocarbonetos, sendo a maioria saturado e com 4 a 12 átomos de carbono. A faixa de ebulição da gasolina utilizada em automóveis varia de 30°C a 200°C (BR DISTRIBUIDORA S.A., 2006).

A gasolina comercializada no Brasil é adicionada de 20 a 25% (v) de álcool etílico, conforme os períodos de safra e entressafra da cana-de-açúcar, matéria-prima do seu processo de produção. Esta gasolina é chamada de gasolina C e a básica, sem etanol, de gasolina A. As finalidades da adição do etanol são: reduzir a emissão de poluentes atmosféricos, diminuir a importação de petróleo pelo país e atuar como antidetonante, ou seja, prevenir uma pré-ignição do combustível.

Nos Estados Unidos o etanol também é largamente usado, sendo o teor máximo permitido de 10% (v). Na Europa, devido à sua baixa disponibilidade, o teor máximo permitido é de 5% (v) (SOUZA, 2004).

Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, a gasolina contém em baixas concentrações compostos de enxofre, de nitrogênio e metálicos. Segundo a resolução da Agência Nacional de Petróleo (ANP) - número 6 de 24 de fevereiro de 2005 - a gasolina A comercializada no Brasil apresenta um limite máximo de hidrocarbonetos aromáticos de 51,3% (v) e a gasolina C de 40% (v).

Este capítulo aborda a caracterização da poluição atmosférica por vapores de gasolina, incluindo dados a respeito: das consequências ambientais da adição de etanol na gasolina comercializada no Brasil, das principais fontes de contaminação atmosférica por combustíveis, dos problemas de saúde decorrentes da exposição aos monoaromáticos deste combustível e a regulamentação existente, do controle destas emissões através da utilização de biofiltros e da biodegradação da gasolina, dos pontos de vista microbiano e metabólico.

2.2. CONSEQUÊNCIAS AMBIENTAIS DA ADIÇÃO DE ETANOL NA GASOLINA COMERCIALIZADA NO BRASIL

Em casos de contaminação de solos e águas por gasolina, os compostos que causam maior preocupação são os solúveis e os monoaromáticos (BTEX). De acordo com CORSEUIL e ALVAREZ (1996), CORSEUIL e MARINS (1997) e

CORSEUIL et al. (1998) a presença de 25% (v) de etanol na gasolina causa um comportamento completamente diferente dos hidrocarbonetos no meio ambiente, entre eles:

2.2.1. AUMENTO DA VOLATILIDADE

A presença de 25% (v) de etanol na gasolina aumenta as emissões de compostos orgânicos voláteis em aproximadamente 10%. Esse fenômeno é explicado pela alteração das ligações intermoleculares da gasolina em virtude da presença do etanol. Para pequenas quantidades de etanol adicionadas à gasolina A, até 10% (v), todas as moléculas de álcool estão cercadas de hidrocarbonetos. Em maiores concentrações de etanol as moléculas do álcool estão mais próximas e interagem. Em virtude da maior polaridade do etanol, estas interações são mais fortes do que as interações entre as moléculas dos hidrocarbonetos, ocasionando uma diminuição na pressão de vapor da mistura (CRUZ CARVALHO e STRAGEVITCH⁷, apud SOUZA, 2004).

2.2.2. AUMENTO DO DESLOCAMENTO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO

Os monoaromáticos da gasolina têm solubilidade limitada em água; contudo, são solúveis em etanol. A presença de etanol na gasolina aumenta a solubilidade dos hidrocarbonetos aromáticos em água, efeito chamado de "co-solvência".

Como compostos altamente solúveis naturalmente têm menor potencial de sorção, o etanol provoca maior mobilidade dos contaminantes, aumentando o deslocamento da pluma de contaminação da gasolina.

2.2.3. AUMENTO DA PERSISTÊNCIA EM AMBIENTES SUB-SUPERFICIAIS

Em mistura com a gasolina o etanol é degradado preferencialmente pelos microrganismos, em virtude de sua estrutura e solubilidade. Esta degradação

⁷CRUZ, M. J. F.; CARVALHO, F. R.; STRAGEVITCH, L. Efeito de aditivos oxigenados na pressão de vapor de gasolina. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS**, p. 2, Rio de Janeiro, 2003.

preferencial pode levar à depleção dos aceptores finais de elétrons em ambientes sub-superficiais (solos e aquíferos), ocasionando a persistência dos demais compostos nestes ambientes.

2.3. FONTES DE CONTAMINAÇÃO ATMOSFÉRICA POR COMBUSTÍVEIS

As principais fontes de contaminação atmosférica com vapores de gasolina são: tanques de armazenamento, sistemas de distribuição, emissões veiculares e remediação de áreas impactadas, por extração de vapores do solo (SVE- *soil vapor extraction*) ou ventilação (*air sparging*).

Os vapores da gasolina têm odor ofensivo e contém compostos tóxicos e carcinogênicos (CARERE et al., 1995), além de contribuírem para a formação de *smog* químico (GOVERNMENT OF BRITISH COLUMBIA, 1996). A recuperação destes voláteis ajuda a diminuir os riscos ao meio ambiente e à saúde dos trabalhadores, fregueses e vizinhança dos sistemas que produzem, armazenem ou comercializem este combustível.

2.3.1. TANQUES DE ARMAZENAMENTO

O armazenamento dos hidrocarbonetos voláteis é um dos focos de impacto ambiental mais relevante na indústria de petróleo e petroquímica (MARTINS, 2004).

Em relatório publicado pela U.S.EPA, foi concluído que das 4,7 milhões t de COV lançadas para a atmosfera nos EUA, em 1994, 8% foi devido ao transporte e à estocagem de produtos orgânicos voláteis; o restante foi proveniente da utilização de solventes orgânicos em revestimento de superfícies (27%), da utilização de solventes orgânicos não industrial (12%), de resíduos industriais (12%), de processos industriais (10%), entre outros (MARTINS, 2004).

MARTINS (2004) avaliou o controle de emissões de COV em tanques de armazenamento de produtos químicos, além de diferentes tecnologias de recuperação e destruição dos contaminantes. Os tanques de armazenamento de gasolina representaram a segunda maior fonte de emissão de voláteis, com 65,64 t

de perdas anuais devido, principalmente, à conformação do tanque avaliado. O agravante desta emissão reside no fato da gasolina conter alta concentração de benzeno. Após mudanças na conformação do tanque em estudo ocorreu uma redução de 96,8% na emissão de voláteis, tendo sido ainda necessária a adoção de uma tecnologia para o tratamento dos vapores, para cumprimento da legislação local. O autor optou pela recuperação por adsorção em carvão ativado, seguida da condensação dos voláteis; contudo, a biofiltração foi reportada como uma tecnologia eficiente e promissora - a partir do seu aprimoramento, cuja eficiência de remoção é superior a 90%.

2.3.2. SISTEMAS DE DISTRIBUIÇÃO

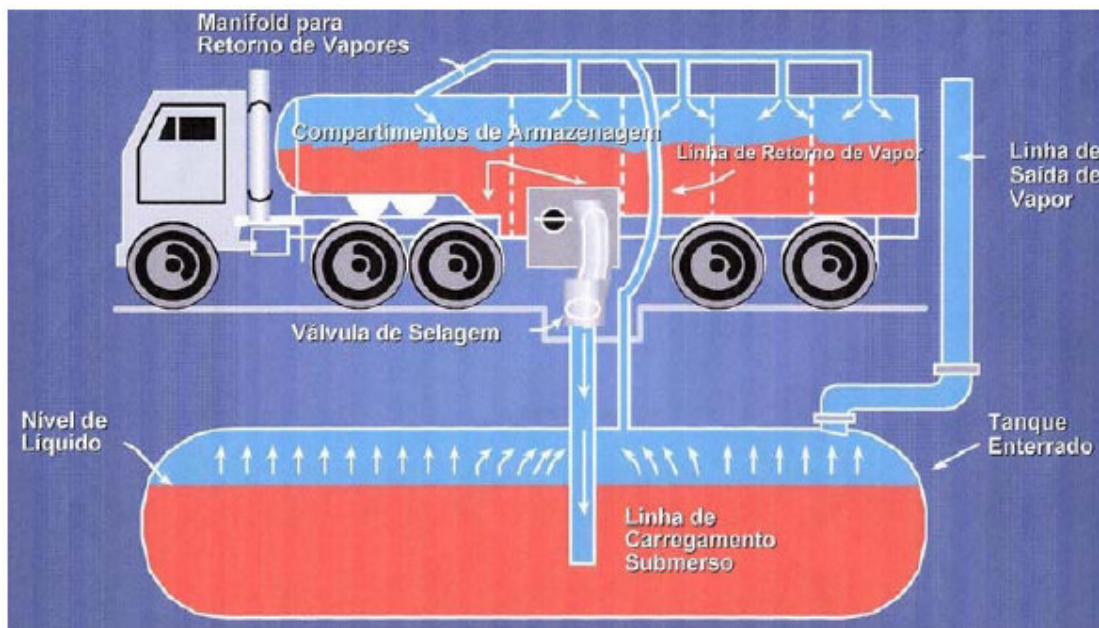
Das atividades que armazenam e comercializam combustíveis destacam-se os postos de revenda que, de acordo com a ANP, em 2002 totalizavam 29.804 estabelecimentos em operação no Brasil, sendo 2.459 no Estado do Paraná.

Em qualquer reservatório a gasolina tende a evaporar, tomando a porção vazia. Quando é transferida para caminhões distribuidores ou tanques que não estão equipados com sistemas de controle de emissões (figura 11), a gasolina líquida toma o lugar dos vapores, forçando-os à atmosfera.

ASSUNÇÃO (2004) avaliou as emissões de tolueno durante as operações de carga de caminhões-tanque numa indústria química cuja movimentação é de 99 mil t de tolueno por ano. Os resultados estimaram a evaporação de 10,2 t. ano⁻¹ de tolueno para a atmosfera.

O U.S.EPA possui métodos mundialmente reconhecidos para o cálculo e o controle das emissões atmosféricas durante as operações de carga e descarga de caminhões-tanque, vagões-tanque e embarcações, exigindo sua utilização pelas empresas. Países da Comunidade Européia também aplicam estes métodos, além de desenvolverem tecnologias próprias de controle e recuperação de COV (CONCAWE, 2002; MARTINS, 2004).

FIGURA 11 - DESCARREGAMENTO DO CAMINHÃO-TANQUE EM TANQUE SUBTERRÂNEO COM SISTEMA DE BALANÇO DE VAPOR PARA CONTROLE DE EMISSÕES



FONTE: SOUZA, 2004.

A instalação de sistemas de controle em todos os níveis de distribuição faz com que no momento da transferência de gasolina líquida o vapor que está no tanque de estocagem seja recolhido para o tanque do próprio caminhão de abastecimento. O caminhão, por sua vez, ao ser reabastecido com nova carga de gasolina nas distribuidoras ou terminais específicos transfere os vapores para “unidades coletoras de vapores”, nas quais a gasolina acaba sendo recuperada (por condensação) ou destruída (por incineração, biofiltração, entre outros) (GOVERNMENT OF BRITISH COLUMBIA, 1996).

O Governo da Columbia Britânica, no Canadá, exigiu a instalação e o uso de sistemas coletores de vapores de gasolina nos tanques dos postos de revenda. Estima-se que cerca de 4 mil t de vapores de gasolina deixaram de ser emitidas anualmente na atmosfera, possibilitando a recuperação de 3 milhões L de gasolina (GOVERNMENT OF BRITISH COLUMBIA, 1996).

Um estudo comparativo realizado na Finlândia verificou dois procedimentos de recuperação de vapores de combustíveis: o primeiro considerando somente o momento da transferência da gasolina dos caminhões transportadores para os

tanques de estocagem e o segundo considerando também um sistema de recuperação na mangueira da bomba usada no abastecimento pelo cliente. O resultado mostrou que com o segundo sistema a exposição dos fregueses aos vapores de gasolina diminuiu para 25% do valor inicial (HAKKOLA e SAARINEN, 2000).

2.3.3. EMISSÕES VEICULARES

Se as exposições de trabalhadores e clientes aos vapores de combustíveis não mostram nível de insegurança significativo em postos de revenda (item 2.4), o contrário tem sido verificado nos locais de alto tráfego de veículos (BONO et al., 2003), cujas emissões englobam: BTEX, 1,2,4-trimetil benzeno, 1,3-butadieno, 4-etil tolueno, 1,3,5-trimetil benzeno e estireno (DEC, 2004/120).

Em diferentes países, pesquisas analisaram a exposição das pessoas aos compostos aromáticos liberados das emissões veiculares em áreas com alto tráfego, mostrando um significativo nível de insegurança nestes locais (GIODA et al., 2004; NSW, 2003; BONO et al., 2003; DEC, 2004/120).

2.3.4. REMEDIAÇÃO DE ÁREAS IMPACTADAS

Em maio de 2002 a CETESB divulgou a existência de 255 áreas contaminadas no Estado de São Paulo, em outubro de 2003 foram 727, em novembro de 2004 - 1.336 e em novembro de 2005 - 1.596. A contaminação ocasionada por vazamentos em postos de combustíveis representa 73% do total, ou seja, 1.174 casos. Do total de casos, 54% não tinham proposta de remediação, 173 estavam sendo remediados por SVE, 68 por bioventilação (*biosparging*), 8 por ventilação e 10 por biorremediação. Em todos há necessidade de controle das emissões (CETESB, 2005).

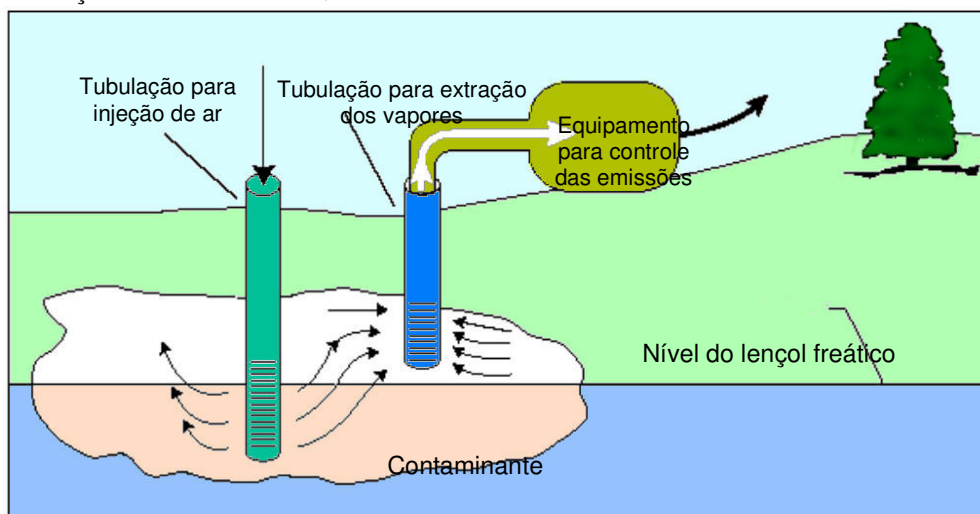
MANZOCHI (2001) acompanhou as atividades operacionais de abastecimento e descarga de combustíveis, troca de óleo e lavagem de veículos em um posto de abastecimento de combustíveis na cidade de Florianópolis (SC). Ele alerta que o material derramado e carregado pela chuva pode contaminar o solo e a água,

atingindo rios, lençóis freáticos e galerias pluviais. Considerando o vazamento de 10 mL por dia durante um ano, estima-se que pode haver comprometimento de 3 milhões L de água. A extensão da contaminação depende do vazamento e das condições do local onde o posto está instalado (tipo do solo). Outros vazamentos citados aconteceram nas cidades de Cascavel e Campo Largo (PR), que tiveram, durante 2001, o abastecimento de água suspenso devido à contaminação dos mananciais por postos de revenda de combustíveis da região.

Uma grande diversidade de processos físico-químicos e biológicos tem sido utilizada na remoção de hidrocarbonetos de petróleo de solo e aquíferos. Processos como SVE, bioventilação, torres de aeração, biorremediação, entre outros, podem ser aplicados (CORSEIUL e MARINS, 1997). Nos Estados Unidos, em Agosto de 1995, 45% das tecnologias de remediação utilizadas em áreas subterrâneas contaminadas eram SVE. Os gases contendo VOC perigosos, extraídos durante este processo devem ser tratados antes de serem descarregados na atmosfera (MARTINS, 2004).

O EPA da Austrália estabeleceu uma hierarquia para utilização dos métodos de remediação, encorajando o uso de sistemas *on-situ* e *in-situ* com estrito controle das emissões geradas nos processos, conforme representado na figura 12 (NSW, 94/119).

FIGURA 12 - SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS EM PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS E AQUÍFEROS



FONTE - USDE (2002). "Remediation Technology Descriptions". Disponível em <www.em.doe.gov/define/techs/remdes2.html#372>

2.4. PROBLEMAS DE SAÚDE RELACIONADOS À EXPOSIÇÃO AOS VAPORES DE GASOLINA

No mundo todo diferentes estudos buscaram verificar os riscos ocupacionais de atendentes de postos de gasolina (CARERE et al., 1995 ; GALARNEAU, 1999; BONO et al., 2003; PERIAGO e PRADO, 2005) e fregueses (VAINIOTALO et al., 1999; HAKKOLA e SAARINEN, 2000) à constante exposição aos vapores de gasolina emanados dos tanques dos carros no momento do abastecimento. Foi verificado que as concentrações não estavam fora dos padrões internacionais, sendo que o nível de exposição mostrou-se associado à quantidade de gasolina vendida.

No Brasil durante a operação de abastecimento em postos de revenda concentrações de até $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ (3,23 ppb) têm sido medidas e de $500 \mu\text{g.m}^{-3}$ em ambientes internos. Concentrações acima de $32 \mu\text{g.m}^{-3}$ (10 ppb) devem ser evitadas (MANCINI, 2002).

Em Toronto a exposição de clientes, verificada em postos *self-service*, com o abastecimento durando de 1 a 3 min em média, foi de concentrações de benzeno entre $4,7 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $4,120 \text{ mg.m}^{-3}$ (1,48 ppb a 1,29 ppm), variando em consequência das condições ambientais e atitudes individuais adotadas no momento do abastecimento (GALARNEAU, 1999).

Os BTEX são reconhecidamente invasivos ao homem pelas vias respiratórias. A recuperação e o tratamento dos vapores de gasolina diminuem os riscos ao meio ambiente e a todos aqueles que, de alguma forma, estão expostos a sistemas que produzem, armazenam ou comercializam este combustível.

2.4.1. BENZENO

Dos monoaromáticos o benzeno é reconhecidamente o mais tóxico e recalcitrante. É altamente volátil em temperatura ambiente, em virtude de sua alta pressão de vapor e baixo ponto de evaporação normal ($80,1^{\circ}\text{C}$). Trata-se de uma substância comprovadamente carcinogênica, mutagênica e teratogênica, podendo causar leucemia (LOURENÇO, 2005; WASTE MANAGEMENT ACT 109/2002). É lentamente absorvido por contato com a pele e rapidamente por inalação, que

continua sendo a principal rota de exposição a este contaminante (GALARNEAU, 1999).

Sua concentração atmosférica é um reflexo daquela encontrada no petróleo. No Brasil, a Portaria Inter-Ministerial MS/MTb (Ministério da Saúde e Ministério do Trabalho) número 775, de 28 de abril de 2004, considerando que essa substância é um produto cancerígeno para o qual não existe limite seguro de exposição, resolveu: *"proibir em todo o território nacional a fabricação de produtos que contenham benzeno em sua composição, admitida, porém, a presença desta substância como agente contaminante, em percentual não superior a 0,8% (v) a partir de 1° de julho de 2004; 0,4% a partir de 1° de dezembro de 2005 e 0,1% (v) a partir de 1° de dezembro de 2007."*

A Portaria da Secretaria de Segurança e Saúde do Trabalho número 14, de 20 de dezembro de 1995, define os valores de referência para o benzeno, obtidos na zona de respiração dos trabalhadores, de 1 ppm ($3,19 \text{ mg.m}^{-3}$) e 2,5 ppm para as empresas siderúrgicas, numa jornada de trabalho de 8 h. No Paraná a Resolução SEMA (Secretaria Estadual do Meio Ambiente) 041/02 define critérios para o Controle da Qualidade do Ar, e estabelece o benzeno como substância cancerígena Classe III. No artigo 57, considerando emissões de uma só classe, está especificado que *"...em nenhum caso deve ser ultrapassada a emissão de $25,0 \text{ g. h}^{-1}$ ".*

Segundo a *World Health Organization* (WHO) o risco de leucemia numa concentração de benzeno de $1 \mu\text{g.m}^{-3}$ (0,3135 ppb) é de 6×10^{-6} , o que significa seis casos de leucemia em um milhão de pessoas expostas a esta substância durante a vida (WHO, 2000).

Em relação ao etil-benzeno, cerca de 200 ppm de vapor pode ocasionar irritação na pele, olhos e aumento da respiração. A absorção sistêmica causa náusea, vômito e dores de cabeça (MANCINI, 2002).

2.4.2. TOLUENO

O tolueno é um componente comum na atmosfera urbana, devido às emissões veiculares e de indústrias que usam solventes. Penetra no organismo principalmente por via respiratória, onde atua como irritante. Sua ação é depressão

do sistema nervoso central (SNC). Manifestações sistêmicas decorrentes da exposição cutânea são pouco prováveis, não havendo dados sobre teratogenicidade, carcinogenicidade ou mutagenicidade (MANCINI, 2002).

2.4.3. XILENOS

A principal via de penetração dos xilenos no corpo é a respiratória, mas também são absorvidos através da pele íntegra, nas formas líquida e vapor. Exercem ação tóxica no SNC e no fígado, sendo ainda irritantes para mucosas, pele e olhos. Não há dados sobre exposição ocupacional, tampouco para determinação da mutagenicidade, carcinogenicidade, e teratogenicidade (MANCINI, 2002).

2.5. REGULAMENTAÇÃO DOS LIMITES DE EXPOSIÇÃO AOS VAPORES DE GASOLINA

Devido à complexa e variada composição da gasolina não há consenso quanto ao limite de exposição aos seus vapores. Dentre os países que já estabeleceram parâmetros legais estão (SOUZA, 2004):

- Estados Unidos: a Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais (ACGIH) adotou o valor limite de exposição (LE) de 8 h diárias e 40 h semanais de 890 mg.m^{-3} (300 ppm) e um limite de exposição curta (LEC) de 1480 mg.m^{-3} (500 ppm) para 15 min, ambos baseados na composição da gasolina americana;
- Suécia e Holanda: estabeleceram como LE de 200 mg.m^{-3} (64 ppm) para 8 h e LEC de 240 mg.m^{-3} (77 ppm) para 15 min.

Os limites de exposição ocupacional foram publicados para diversos componentes individuais da gasolina pela Comissão Européia, pelo ACGIH e vários países europeus. Os mais tóxicos, segundo a ACGIH, são o 1,3-butadieno e o benzeno, que são cancerígenos.

No Brasil nenhuma legislação aborda as emissões de compostos orgânicos voláteis. Uma das primeiras medidas de controle da poluição atmosférica foi a criação do Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – PRONAR. Os

padrões nacionais de qualidade do ar foram estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 03/90, definindo limites máximos para a concentração de: partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. A Resolução CONAMA nº 08/90 estabeleceu os padrões de emissão para processos de combustão externa em fontes fixas e a Resolução CONAMA nº 16/95 definiu limites de emissão para gases de escapamento de veículos automotores (SOUZA, 2004).

No entanto, o artigo 225 da Constituição Federal, através do "Princípio da Precaução", permite que os órgãos ambientais estabeleçam condicionantes relacionadas ao controle de emissões de hidrocarbonetos. A Lei Estadual 11.591/01, no Rio Grande do Sul, dispõe sobre a obrigatoriedade de adequação ao sistema de carga e descarga fechado para combustíveis automotivos. Em São Paulo, a CETESB tem exigido a instalação de sistemas de controle de emissões de compostos orgânicos voláteis. No nível Federal, há o Projeto de Lei 247/99, do Deputado Fernando Gabeira, que obriga a implantação de sistemas de retenção de compostos orgânicos voláteis nas unidades que operam com combustíveis. Este projeto de lei foi desarquivado em 21 de março de 2003 (SOUZA, 2004).

Apesar das emissões de COV ainda não estarem regulamentadas, a tendência será a exigência de instalação de sistemas de controle, a partir da definição dos padrões de emissões nacionais.

2.6. CONTROLE DAS EMISSÕES DE VAPORES DE GASOLINA POR BIOFILTRAÇÃO

A maioria das pesquisas realizadas com BTEX visa sua remediação em solo e água. Até a década de 80, o estudo da descontaminação do ar em áreas contaminadas baseava-se na adsorção em carvão ativado. Apesar de efetiva, esta tecnologia é cara e transfere o problema de uma fase para outra (RIDGWAY et al., 1990). Uma alternativa eficiente é a utilização de tratamentos biológicos, os quais resultam na completa oxidação dos contaminantes, sob condições ambientais.

Nos últimos anos cerca de 100 biofiltros vêm sendo usados para tratar emissões de solos contaminados com gasolina, complementando sistemas de SVE, sendo recomendada pelo U.S.EPA como a mais efetiva tecnologia na remediação

de emissões de solos contaminados de postos de revenda de combustíveis (U.S.EPA, 2006). Na últimas décadas a biofiltração vem sendo aprimorada para purificação destes gases. Em relação às pesquisas com BTEX as principais conclusões são de que, em condições operacionais adequadas, pode-se efetivamente tratá-los com ER superior a 95%, mesmo a partir do uso de suportes comuns, como terra ou composto (U.S.EPA, 2006).

JUTRAS et al. (1997) avaliaram o biofiltro no tratamento de uma área contaminada pelo vazamento de 15 mil L de gasolina de um tanque de armazenamento subterrâneo. Inicialmente, a área foi tratada pela extração dos vapores, seguida de combustão. Este procedimento logo mostrou-se com custo proibitivo, visto que utilizava-se propano para aumentar o poder de combustão da mistura gasosa. O biofiltro instalado removeu 90% dos hidrocarbonetos totais e mais de 90% do BTEX.

Três estudos publicados indicam que biofiltros tratando vapores de gasolina *in-situ* apresentaram eficiências de remoção superiores a 90% (LESON e SMITH, 1997; WRIGHT et al., 1997; SWANSON e LOHER, 1997).

Oito biofiltros foram testados em sistemas SVE em postos de gasolina no Arizona. As médias de remoção observadas foram de 90% para hidrocarbonetos totais, 95% para BTEX e 80% para alifáticos (U.S.EPA, 2006).

2.7. BIODEGRADAÇÃO DE GASOLINA

Devido à grande ocorrência de organismos degradadores no solo, a biorremediação de gasolina normalmente não é considerada dependente da adição de inóculos estranhos ao local; contudo, juntamente com a bioestimulação, esta prática pode ser considerada como uma alternativa na remediação de áreas intensamente afetadas (SOLANO-SERENA et al., 1999).

Os microrganismos inicialmente degradam as cadeias mais simples, depois cadeias sucessivamente mais longas (como alcanos C8) e, em seguida, os aromáticos (U.S.EPA, 2006).

2.7.1. MICRORGANISMOS ENVOLVIDOS

Diferentes microrganismos apresentam a capacidade de degradar os compostos presentes na gasolina, entre eles:

2.7.1.1. Bactérias

- *Pseudomonas* (DIKS, OTTENGRAF e VAN DEN OEVER, 1994; NATARAJAN, LU e ORIEL, 1994; GRISHCHENKOV et al., 2000; HUESEMANN, 1997; LEE e LEE, 2001);
- *Ralstonia* (antes *Alcaligenes eutrophus*) (LI et al., 2000; LOVLEY, 2000);
- *Azoarcus* (GERSBERG et al., 1995);
- *Xanthomonas* (GRISHCHENKOV et al., 2000);
- *Bacillus* (LU et al., 1999);
- *Sphingomonas paucimobilis* EPA 505 (SUAREZ e RIFAI, 1999);
- *Geothrix fermentans* sp (VAN GROENESTIJN e VAN HESSELINK, 1993).

2.7.1.2. Actinomicetos

- *Nocardiosis* (FIORENZA e WARD, 1997).

2.7.1.3. Fungos

- *Phaneroqueta* (WEBSTER, 1996);
- *Pleurotus ostreatus* (ZAROOK, SHAIK e ANSAR, 1997);
- *Coriolus versicolor* (ZAROOK SHAIK e ANSAR, 1997);
- *Candida albicans* (IJAH, 1998);
- *Candida tropicalis* (JORGENSEN, PUSTINEN e SUORTTI, 2000).

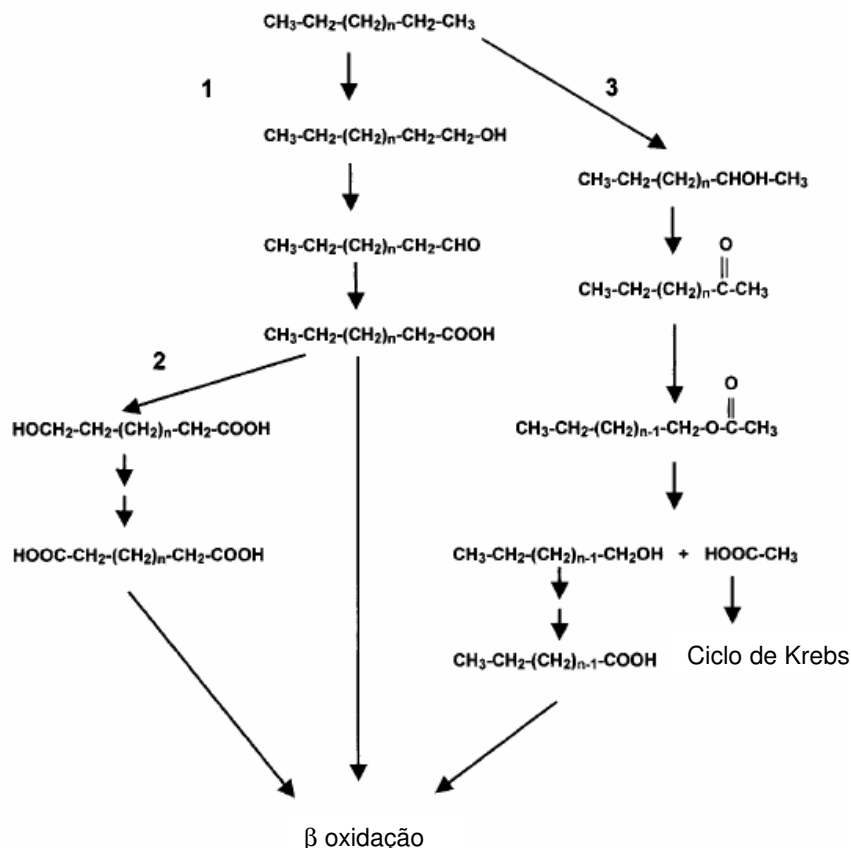
2.7.2. BIODEGRADAÇÃO DE N-ALCANOS E MONOAROMÁTICOS

2.7.2.1. *n*-alcanos

n-alcanos são moléculas saturadas e apolares, sendo líquidos na faixa entre 5 e 16 carbonos (C5-C16). Em altas concentrações os alcanos na faixa C5 e C10 são inibidores de muitos microrganismos, por atuarem como solventes dos lipídios das

membranas celulares (EWEIS et al., 1998). A oxidação aeróbica de cadeias médias de alcanos ocorre via mono-bi ou subterminal (figura 13).

FIGURA 13 - VIAS METABÓLICAS PARA DEGRADAÇÃO MICROBIOLÓGICA DE *n*-ALCANOS: 1) TERMINAL, 2) BITERMINAL E 3) SUB-TERMINAL



FONTE: BERTHE-CORTI e FETZNER, 2002.

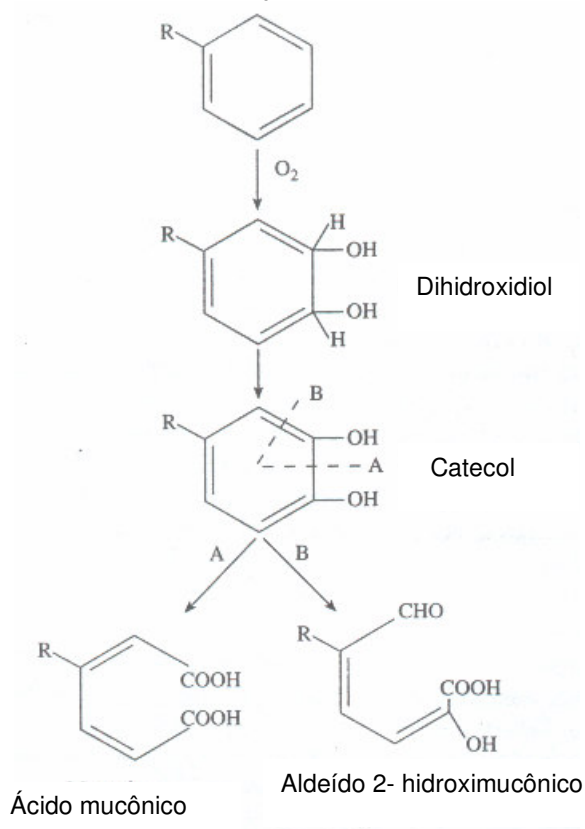
A oxidação inicial para álcoois primários ou secundários ocorre por ação de monoxigenases ou hidrolases, sendo posteriormente convertidos em aldeídos e ácidos graxos. A mineralização ocorre pela via da beta-oxidação e pelo ciclo de Krebs (BERTHE-CORTI e FETZNER, 2002).

Dentre os compostos presentes na gasolina, BTEX, *n*-alcanos, metil e dimetil alcanos, que representam 80% da gasolina, são totalmente degradados. Somente alguns compostos, entre eles, trimetil alcanos, 2,2-dimetilbutano, 2,2,4-trimetilpentano (isooctano), 2,3,3-trimetil pentano e 2,2,5-trimetil hexano são degradados de maneira incompleta ou por cometabolismo (VAN DE CASTEELE et al., 2001).

2.7.2.2. Monoaromáticos

A biodegradação de um composto aromático envolve dois passos: ativação e rompimento do anel (ATLAS, 1991). A ativação freqüentemente exige a ação de enzimas oxigenases, através da incorporação de oxigênio molecular ao anel. Monoxigenases são características de eucariotas, enquanto dioxigenases são típicas de bactérias. As monoxigenases catalisam a incorporação de um átomo de oxigênio na estrutura aromática, formando epóxido que, por hidratação, pode formar transhidrodiois. As dioxigenases incorporam dois átomos de oxigênio molecular de uma vez, formando dihidrodiois. Estas substâncias (figura 14) são posteriormente oxidadas a dihidroxilatos, como o catecol, que é precursor do rompimento do anel aromático. Quando o catecol é clivado nas regiões orto ou meta deriva em ácido mucônico ou aldeído 2-hidroximucônico. Estes compostos formam ácidos, sendo rapidamente utilizados pelas células (EWEIS et al., 1998).

FIGURA 14 - ETAPAS DA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS POR DIOXIGENASES



FONTE: EWEIS et al., 1998

Em biofiltros, STRAUSS, RIEDEL e DU PLEIS (2004) verificaram que em condições mesofílicas a remoção de BTEX ocorria na seguinte ordem: etil benzeno > benzeno > *o*-xileno > *m*-xileno > *p*-xileno. Com exceção de *o*-xileno, a presença de tolueno aumentou a biodegradação dos compostos, por cometabolismo.

Para a biodegradação de contaminantes em condições anóxicas, como em aquíferos ou solos, é necessária a presença de aceptores finais de elétrons específicos. CUNNINGHAM e PHILIP (2000) avaliaram a velocidade de biodegradação anaeróbica de BTEX num aquífero, através da injeção de nitrato e sulfato. A degradação do xileno esteve ligada à utilização do sulfato, apesar do nitrato ter sido preferencialmente utilizado pela microflora local. Dentre os compostos o tolueno foi preferencialmente removido, enquanto o benzeno foi o mais recalcitrante.

CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PARA UTILIZAÇÃO COMO SUPORTES EM BIOFILTROS

3.1. INTRODUÇÃO

Biofiltros são reatores de leito fixo nos quais um suporte, poroso e úmido, sustenta o crescimento microbiano na forma de um biofilme. As características do material de sustentação são importantes no processo, porque ele age como um reservatório de umidade, contaminantes e nutrientes, interage diretamente com os biocatalisadores, interfere na interação entre os poluentes e o biofilme, influencia na perda de carga e regula a sorção dos contaminantes, o fluxo dos gases e o tempo de retenção dos compostos no filtro; ou seja, a escolha do suporte intervém diretamente na performance das unidades de biofiltração (DESHUSSES, 1997; SOCCOL et al., 2003; IKEMOTO, JENNINGS e SKUBAL, 2006; LUO e LINDSEY, 2006; MORGAN-SAGASTUME e NOYOLA, 2006).

BOHN (1992) listou treze características que direcionam a escolha dos suportes, também reportadas por outros autores (SWANSON e LOHER, 1997; SOCCOL et al., 2003; U.S.EPA, 2005; IKEMOTO, JENNINGS e SKUBAL, 2006; LUO e LINDSEY, 2006; MORGAN-SAGASTUME e NOYOLA, 2006):

1. alta porosidade;
2. boa capacidade de retenção de água;
3. grande área superficial;
4. alta fração vazia no filtro;
5. baixa densidade de bulco;
6. mínima influência na pressão do sistema;
7. tamanho uniforme;
8. estabilidade ao ataque microbiano;
9. diversidade microbiana;
10. presença de nutrientes;
11. pH neutro ou alcalino;
12. capacidade tampão;
13. disponibilidade/baixo custo.

Os suportes são divididos em três grupos: orgânicos (composto, turfa, solo, madeira), inertes - sintéticos ou naturais (cerâmica, esferas de vidro, anéis de plástico, lava, espuma de poliuretano, perlita, vermiculita) e a mistura dos dois (SCHROEDER, 2002; SOCCOL et al, 2003).

O suporte mais utilizado, em testes de bancada e industrialmente, é a mistura de composto proveniente da compostagem (40-60% v) e um agente inerte (CORSI e SEED, 1995; WEF/ASCE, 1995; SCHROEDER, 2002), como: perlita (KLAPKOVÁ et al., 2006), cerâmica (JANG, HIRAI e SHODA, 2006), anéis de polietileno (WU et al., 2006), cavacos de madeira (TORKIAN, DEHGHANZADEH e HAKIMJAVADI, 2003), carvão ativado (LI et al., 2002), pérolas de vidro (ZILLI et al., 2004; JIN-YING et al., 2005) e cascas de ostras moídas (ERGAS et al., 1995).

LESON e SMITH (1997) observaram melhor desempenho de biofiltros tratando hidrocarbonetos de petróleo *in-situ* quando materiais inertes eram adicionados ao composto. O estudo de JIN-YING et al. (2005) comprovou a necessidade da mistura de esferas de vidro com casca de trigo em biofiltros tratando tolueno por 305 dias.

Enquanto os materiais inorgânicos ajudam a manter a pressão do sistema em níveis adequados, os orgânicos contém o inóculo, fornecem alguns ou todos os elementos essenciais à biomassa e apresentam maior capacidade de retenção da umidade (CHITWOOD, DEVINNY e ARMSTRONG, 2000).

A combinação de suportes orgânicos e inorgânicos aumenta o tempo de vida útil dos filtros, para mais de cinco anos (LESON e DHARMAVARAM, 1995), apesar de quatro anos ter sido o valor médio observado (SWANSON e LOEHR, 1997).

O tempo de vida útil, o custo e a disponibilidade do material são fatores que influenciam nos gastos de operação e manutenção dos filtros (SOCCOL et al., 2003). A troca do leito é um processo demorado e que pode ser caro, mesmo que ele não seja disposto como resíduo perigoso (BOHN, 1996). A durabilidade depende do suporte e das condições operacionais, variando de 3 meses até 4 anos (McNEVIN e BARFORD, 2000). Para filtros de composto a troca é feita entre 3 e 5 anos (SCHROEDER, 2002; EASTER et al., 2005) e biofiltros de solo vêm operando sem troca de leito há 20 anos, na Comunidade Européia e no estado de Washington - EUA (EASTER et al., 2005).

Biofiltros de solo têm construção mais barata, mas podem apresentar baixa porosidade, originando altas pressões de operação e maiores custos energéticos. Unidades operando na Nova Zelândia necessitaram de mistura mecânica a cada 6 a 12 meses, para manterem a pressão ótima de operação (LUO e VAN OOSTROM⁸, apud LUO e LINDSEY, 2006).

LESON e SMITH (1997) questionaram a necessidade da disposição dos leitos como resíduos perigosos. Em seu estudo avaliaram diferentes suportes (composto, turfa, carvão ativado e misturas) tratando *in situ* vapores de derivados de petróleo. Ao final de dois anos de operação, os resultados mostraram que o acúmulo de compostos tóxicos nos suportes foi pequeno, não caracterizando-os como resíduos perigosos.

A tabela 5 relaciona alguns suportes usados em estudos de biofiltração. Outros levantamentos podem ser consultados em SOCCOL et al. (2003) e IRANPOUR et al. (2005).

⁸ LUO, J., VAN OOSTROM, A.J. Odour control using biofilters—a survey report. **Water Research**, v. 20 n.12, p.471–1476, 1995.

TABELA 5 - EXEMPLOS DE SUPORTES USADOS EM BIOFILTROS

Suporte	Contaminante	Referência
Bagaço de cana	etanol	TÉRAN- PEREZ et al. (2002) CHRISTEN et al. (2002)
Bagaço de cana: pérolas de vidro (4:1 e 1:1)	H ₂ S	TACLA (2004)
Solo	benzeno	SENE et al. (2002)
Composto	odores de ETE	EASTER et al. (2005)
	H ₂ S	ELIAS et al. (2002) MORGAN-SAGASTUME e NOYOLA (2006)
	gasolina	NAMKOONG, PARK, e VANDERGHEYNST (2003 e 2004)
Composto:solo:anéis de polietileno	benzeno	ZILLI et al. (2005)
Composto:solo:lava (3:5:2)	xileno	WU et al. (2006)
Composto : esferas de poliestireno (8,5:1,5)	etil acetato	LIU et al. (2002)
	tolueno, etanol e hexano	CERMÁKOVA et al. (2004)
Composto : perlite (8:2)	tolueno e xileno	KLAPKOVA et al. (2006)
Composto:terra diatomácea (4:1)	gasolina	JUTRAS et al. (1997)
Composto:carvão ativado (8:2)	amônia	LIANG et al. (2000)
Composto:esferas de cerâmica (6:4)	tolueno	RENE, MURTHY e SWAMINATHAN (2005)
Palha de milho	tolueno	SINGH, AGNIHOTRI e UPADHYAY (2006)
Cavacos de madeira	odores de suinocultura	SHERIDAN, CURRAN e DODD (2002 e 2003)
Casca de <i>Pinus</i>	BTX	STRAUSS, RIEDEL e DU PLESSIS (2004)
Turfa	BTX	CHOI e OH (2002)
	xileno	ELMIRINI et al. (2004)
Turfa : anéis de cerâmica	estireno	JANG, HIRAI e SHODA (2006)
Turfa : pérolas de vidro (8:2)	estireno	ZILLI et al. (2001)
Perlite	estireno	PÁCA e KOUTSKY (2000)
	hexano	ARRIAGA et al. (2006)
Cerâmica porosa	H ₂ S	LEE e LEE (2006)
Carvão ativado	estireno	PÁCA e KOUTSKY (2000)
	H ₂ S	MA, ZHAO e YANG (2006)
	tolueno	LI et al. (2002)
Carvão ativado: vermiculita	tolueno	GARCIA-PENA et al. (2001)
Espuma de poliuretano	BTX e MtBE	SHIM et al (2006)
	solventes de pintura	QI, MOE e KINNEY (2005)
Pedra vulcânica	alfa-pineno	LANGOLF e KLEINHEINZ (2006)
Argila	odores de aterro sanitário	GEBERT e GROENGROEF (2006)
Argila:areia	solventes organoclorados	NOBRE e NOBRE (2004)

O objetivo desta etapa da pesquisa foi caracterizar diferentes materiais, orgânicos e inertes, verificando suas potencialidades e limitações para aplicação como suportes em biofiltros de bancada (0,68 L) tratando vapores de gasolina.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.2.1. CASCA DE *PINUS*

Materiais ligninocelulósicos - como madeira, resíduos agrícolas e de processamento de alimentos - podem ser utilizados na produção de energia e na biosíntese de diferentes insumos (SOCCOL, 1994), sendo considerados substratos ideais por serem virtualmente inesgotáveis (WOICIECHOWSKI, 1997).

O *Pinus* é uma gimnosperma da classe das coníferas, característica de climas frios. Em geral são árvores altas com madeira de grande importância econômica na indústria de construção, de móveis e de papel. A casca da árvore é um resíduo originado na etapa de descascamento. A espécie *P. taeda* é uma das mais plantadas no sul do país, sendo objetivo de extensas áreas de reflorestamento (WOICIECHOWSKI, 1997).

PÁCA et al. (1997) estudaram a biofiltração de tolueno e xileno em filtros com uma combinação de suportes - composto ou turfa:casca de árvore:cavacos (10:70:20). A eficiência de remoção de tolueno foi mais sensível ao tipo de madeira e à taxa de alimentação do contaminante. As melhores propriedades de degradação foram observadas com casca de *Pinus*.

STRAUSS, DU PLESSIS e RIEDLE (2000) verificaram a remoção de tolueno em um biofiltro com casca de *Pinus* compostada. Eficiências de remoção de 90% foram atingidas quando o biofiltro operava com tempo de retenção de 0,32 min para cargas orgânicas inferiores a 42 g. m⁻³. h⁻¹.

SHERIDAN, CURRAN e DODD (2002) avaliaram a performance de biofiltros preenchidos com cavacos de madeira tratando odores de criação tecnificada de suínos, em escala piloto, durante 63 dias. Os sistemas apresentaram remoção de odores de 88-95%, com pequena perda de carga. Os autores concluíram que este suporte é uma das melhores opções econômicas para uso em biofiltros, apresentando ótima estabilidade mesmo quando molhado.

DU PLESSIS et al. (2003) avaliaram biofiltros contendo casca de *Pinus* compostada: perlita (2:1) no tratamento de metano e verificaram que este sistema pode ser empregado na depuração de ar em minas subterrâneas de extração de carvão.

TACLA, SOCCOL e KASKANTZIS NETO (2004) empregaram diferentes suportes em biofiltros de bancada tratando H_2S , e verificaram que a casca de *Pinus* foi o material que apresentou melhor eficiência média de remoção do contaminante.

A boa *performance* deste material no biofiltro industrial estudado por LUO e LINDSEY (2006) no tratamento de odores de abatedouro, durante cinco anos, sugere que este é um dos melhores suportes para biofiltros, porque:

1. é um resíduo encontrado em grandes quantidades;
2. é lentamente degradado;
3. tem boa capacidade de retenção de umidade;
4. a população microbiana se desenvolve adequadamente, mantendo-se por longos períodos;
5. não apresenta problemas de compactação, favorecendo o fluxo dos gases;
6. têm grande área superficial, tendo sido verificado que partículas mais finas são mais eficientes na remoção dos contaminantes;
7. não houve necessidade de troca do suporte nos cinco anos do estudo, mesmo estando submetido às intempéries, como fortes chuvas.

3.2.2. BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, seguido da Índia e da Austrália. Aproximadamente 85% da cultura canavieira está compreendida entre os estados de São Paulo, Paraná, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Rio de Janeiro e Espírito Santo (UNICA, 2004).

Na safra de 2003/2004 o país processou $357,5 \cdot 10^6$ toneladas de cana. Nas últimas cinco safras cerca de 52% da produção destinou-se à fabricação de etanol e 48% de açúcar (UNICA, 2004).

A cana-de-açúcar é composta de 1/3 de caldo e 2/3 de biomassa (palha e bagaço). A agroindústria canavieira do país é, na sua essência, geradora e recuperadora de energia: do açúcar como alimento, do etanol como combustível para veículos e da eletricidade obtida com a combustão do bagaço (UNICA, 2004).

O bagaço contém cerca de 50% (p) de celulose, 22,6% (p) de pentosanas (hemicelulose), 2,4% (p) de cinzas e 25% de lignina (PANDEY et al., 2000a; SENE et al., 2002).

As próprias usinas utilizam este resíduo para geração de energia elétrica, substituindo o óleo combustível no processo de aquecimento das caldeiras. Entretanto, estima-se que ha um excedente de 8% nas destilarias anexas e 12% nas autônomas, acarretando problemas de mau cheiro e fermentação, em virtude da quantidade de açúcar remanescente, facilmente assimilado pelos microrganismos (CAMARGO, 1990).

Segundo PANDEY et al. (2000a) este excedente poderia ser aproveitado na produção de papel e celulose, obtenção de xaropes de glicose e frutose, produção de cogumelos, alimento animal enriquecido e enzimas.

Este material foi usado como suporte nos estudos de biofiltração de TACLA (2004), para tratar a contaminação do ar por sulfeto de hidrogênio, TÉRAN- PEREZ et al. (2002) e CHRISTEN et al. (2002), para etanol, e SENE et al. (2002), para benzeno.

3.2.3. COMPOSTO

A compostagem é um processo biológico aeróbio e controlado de conversão de resíduos orgânicos simples em resíduos estabilizados (húmus e sais minerais), através da decomposição por microrganismos mesófilos e termófilos sob condições controladas (PEREIRA NETO, 1999).

Neste processo, substratos de fácil assimilação microbiana, como restos de alimentos, detritos animais e lodos de ETE, são misturados com outros de assimilação mais difícil, como podas de árvores e de jardins. O resultado é o composto, produto suficientemente estável para ser aplicado no solo, com diversas vantagens frente aos fertilizantes de síntese (FERNANDES e ANDREOLI, 1999).

A estabilização da matéria orgânica acontece de forma lenta. Dependendo da fase do processo, é possível encontrar grande variedade de microrganismos aeróbios mesofílicos, termo-tolerantes e termofílicos, incluindo bactérias, actinomicetos, leveduras e fungos filamentosos.

As etapas do processo de compostagem são:

1ª Fase: mesófila – ocorre a degradação microbiológica de compostos mais simples (açúcares, ácidos orgânicos), provocando rápido aumento na temperatura - que atinge 40 a 45°C. Diferentes bactérias provenientes dos resíduos são responsáveis pela intensa hidrólise da matéria orgânica e pela energia térmica liberada. Os fungos e actinomicetos nesta fase têm papel secundário.

2ª Fase: termofílica - em consequência da energia liberada, a temperatura alcança 60°C. A fração orgânica dos resíduos é quase totalmente degradada, ocorrendo a bioestabilização do material.

3ª Fase: retorno à fase mesofílica- a temperatura diminui para 45°C (fase de arrefecimento), identificando o término da bioestabilização e o início da humificação. Neste momento, a diversidade de bactérias é muito pequena, predominando actinomicetos e fungos filamentosos. Os actinomicetos podem ser percebidos pelo odor característico de terra, que se mantém no composto curado. Os fungos, presentes em maior quantidade, atuam em grande diversidade de substratos e nutrientes. Ocorre a produção de compostos húmicos, envolvendo a complexação química da matéria orgânica carbonácea, cíclica e nitrogenada.

4ª Fase: última fase, na qual o material adquire a temperatura ambiente, mostrando que o composto está humificado. O húmus é visto como um reservatório natural de nitrogênio para as plantas e a relação C/N inferior a 12 indica que o processo foi completado.

A compostagem natural demora de 60 a 90 dias para atingir a bioestabilização e de 90 a 120 dias para humificação; no processo acelerado estes períodos duram 45 a 60 e 60 a 90 dias, respectivamente. Esta diferença é função da duração da fase termofílica no processo acelerado, reduzida de algumas semanas para 2 a 4 dias.

A vantagem da utilização de composto em biofiltros deve-se à grande quantidade e diversidade microbiana, sobretudo à presença de fungos filamentosos e actinomicetos provenientes da humificação. A degradação de compostos

poliaromáticos, como a lignina, mostra que estes microrganismos são capazes de degradar substâncias de estrutura complexa.

Biofiltros tendo composto como suporte são usados desde 1967 na Alemanha (EASTER et al., 2005). As propriedades mais interessantes do composto são: elevada área superficial, grande capacidade de retenção de umidade e quantidade microbiana. Uma desvantagem é o fato de ser orgânico, sofrendo decomposição e compactação ao longo do tempo (LUO e LINDSEY, 2006).

3.2.4. BORRACHA DE PNEU GRANULADA

O pneu é basicamente formado pela banda de rodagem e pelo aro de aço. A banda de rodagem é uma borracha vulcanizada composta por: carbono 83%, hidrogênio 7%, oxigênio 2,5%, enxofre 0,3% e cinzas 6% (www.vulcanizar.com.br).

Segundo a Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos - ANIP foram produzidos em 1999 cerca de 40 milhões de pneus no país e, destes, 25 milhões destinaram-se ao mercado interno. Das 22 milhões de unidades trocadas anualmente 46,8% são pneus usados que podem retornar ao mercado e 53,2% são inservíveis, ou seja, que não têm mais utilização veicular (ANIP, 2006).

A destinação das unidades de inservíveis é um problema ambiental sério causado pela indústria automotiva. Em 1999 o CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, publicou a resolução número 258 estipulando que, em 2004, para cada pneu produzido as fabricantes deveriam reciclar outro (ANIP, 2006).

Diferentes medidas mitigadoras podem diminuir o impacto ambiental de pneus inservíveis, entre elas transformá-los em combustíveis em fornos de co-processamento de cimento, em artefatos de borracha (solas de sapato, tapetes, rodas de borracha, pisos), em mistura com asfalto, gerando elasticidade e resistência ao piso, além do uso na construção civil (ANIP, 2006).

O processo de recuperação e regeneração dos pneus exige a separação da borracha vulcanizada de outros componentes (como metais e tecidos). Os pneus são cortados em lascas e purificados por um sistema de peneiras (FIEP, 2001).

3.2.5. ANÉIS DE CERÂMICA

O anel de Raschig é um cilindro oco, disponível em cerâmica, metal, vidro e plástico, cuja altura é igual ao diâmetro. É o recheio mais antigo de colunas de lavagem de gases e de extração líquido-líquido de alta eficiência, patenteado em 1907.

Os anéis de cerâmica têm sido recomendados em biofiltros que utilizam fungos filamentosos como biocatalisadores (GARCIA-PEÑA et al., 2001; MOE e QI, 2004; AIZPURU et al., 2005), porque o crescimento micelial ocasiona aumento na perda de carga, entupimento e compactação de outros materiais.

AIZPURU et al. (2005) acompanharam a biofiltração de tolueno em anéis de cerâmica inoculados com o fungo *Paecilomyces variotii*. Ficou comprovada a necessidade diária de adição de meio mineral, parâmetro este que refletia diretamente na capacidade de eliminação do sistema.

3.2.6. ANÉIS DE POLIETILENO

Em função da baixa porosidade de plásticos, ocorre menor adsorção de microrganismos nestes materiais. PVC, por exemplo, freqüentemente utilizado como suporte no tratamento de efluentes, precisa de maior tempo para atingir a máxima carga de operação do que materiais porosos (COHEN, 2001).

3.2.7. ESFERAS DE VIDRO

Suportes negativamente carregados, como vidro e cerâmica, podem, num primeiro momento, repelir a maioria dos microrganismos que possuem superfície com a mesma carga; todavia, forças mais fortes às de repulsão eletrostática acabam predominando e favorecendo o estabelecimento do biofilme (COHEN, 2001).

A mistura de turfa e esferas de vidro, esterilizada e inoculada com *Pseudomonas putida*, foi usada por ZILLI et al. (1996) para avaliar o comportamento de remoção de fenol em biofiltros de escala laboratorial. Em 2004 ZILLI et al. avaliaram a degradação de benzeno em biofiltros de bagaço de cana e turfa ambos

misturados com esferas de vidro (4:1), esterilizados e inoculados com *Pseudomonas* sp. O melhor resultado foi obtido com o filtro de turfa:esferas de vidro.

3.3. MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais caracterizados foram: casca de *Pinus*, bagaço de cana, composto, borracha de pneu granulada, esferas de vidro, anéis de polietileno e anéis de cerâmica.

As variáveis analisadas envolveram: pH, cinzas, matéria orgânica, máxima capacidade de absorção de água (máx. WHC), umidade, atividade de água (aw), perda de umidade nos filtros, densidade de bulco (*bulk density*), espaço vazio no reator, tamanho das partículas, número de partículas por volume, perda de carga dos leitos e capacidade de adsorção de vapores de gasolina. Todas as análises foram realizadas pelo menos em duplicata.

3.3.1. PREPARO DOS MATERIAIS

3.3.1.1. Casca de *Pinus*

As cascas de *Pinus* foram lavadas diversas vezes com água destilada, para retirada de impurezas e posteriormente secadas em estufa com circulação forçada de ar, a 80 °C por 24 h (CHRISTEN et al., 2002). Em seguida o material foi moído, em moinho de facas, e peneirado, selecionando partículas entre 2,8 - 4,2 mm.

3.3.1.2. Bagaço de Cana-de-Açúcar

Para evitar um possível ataque microbiano às fibras celulósicas por cometabolismo, os açúcares residuais do bagaço de cana, proveniente da extração do caldo, foram retirados através de sucessivas lavagens com água destilada, quente e fria (MOHAN, 2001). Em seguida, o preparo seguiu o procedimento

mencionado para casca de *Pinus*: secagem, moagem e peneiramento, selecionando-se partículas entre 2,8-4,2 mm.

3.3.1.3. Composto

O composto foi cedido pela empresa Tibagi Sistemas Ambientais Ltda., tendo sido produzido a partir de lixo orgânico, lodo de ETE e podas de árvore. O material foi peneirado para separação de partículas mais grosseiras, pedaços de madeira e minhocas, escolhendo partículas entre 2,8 - 4,2 mm.

Para diminuir problemas relacionados à compactação do leito este suporte foi misturado a cerâmica expandida (4 mm), na proporção de 2:1.

3.3.1.4. Borracha de Pneu Granulada

Amostras de borracha granulada, obtida a partir da reciclagem de pneus inservíveis, foram cedidas pela empresa Recibras DJ- Laminação de Pneus Ltda.

3.3.1.5. Anéis de Cerâmica

Os anéis de cerâmica utilizados, disponíveis na Universidade Federal do Paraná (UFPR), apresentavam 8,95 mm de altura, 8,4 mm de diâmetro externo e 4,8 mm de diâmetro interno.

3.3.1.6. Anéis de Plástico

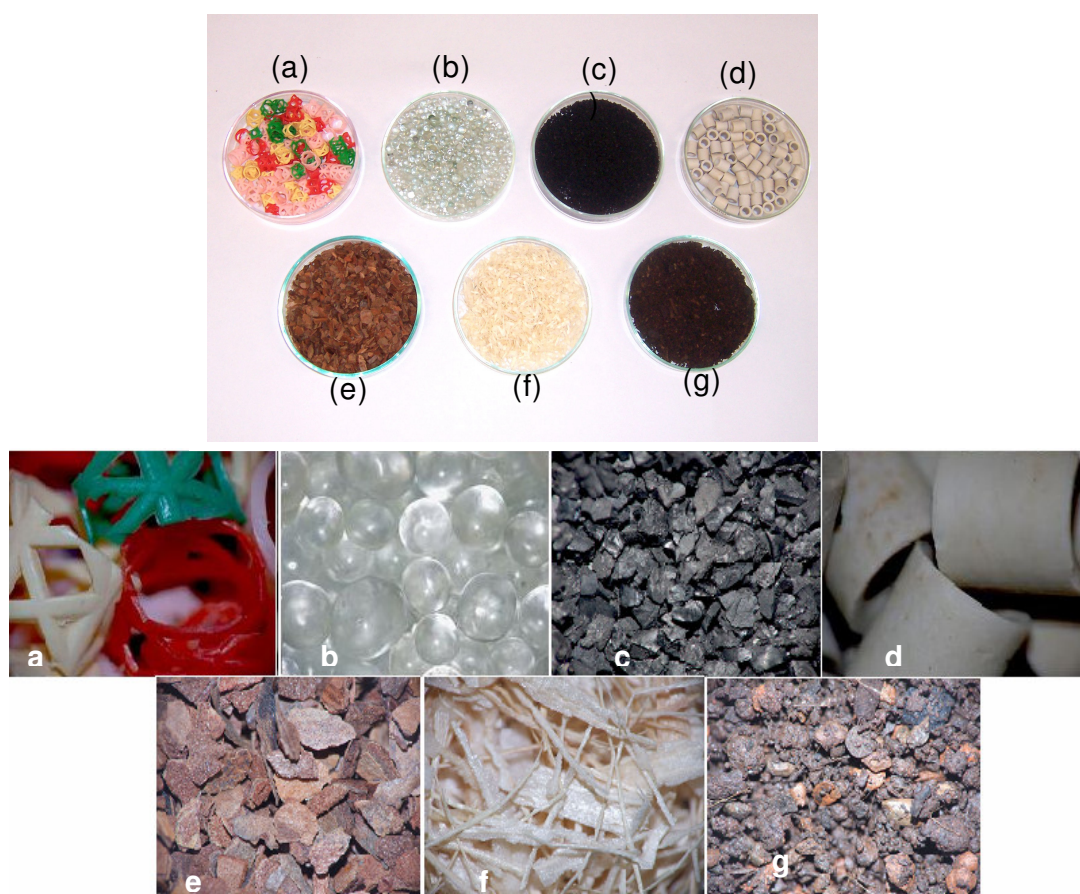
Os anéis de polietileno (PET), coloridos com corantes atóxicos, foram adquiridos em mercados de Curitiba. Inicialmente a estabilidade do material frente à gasolina foi verificada deixando algumas unidades mergulhadas por 12 h no combustível. Comprovada a estabilidade, as unidades foram cortadas, de modo a terem altura e diâmetro de 1 cm.

3.3.1.7. Esferas de Vidro

Esferas de vidro de uso comum em laboratórios, com diâmetro de 5 mm, foram lixadas manualmente na tentativa de favorecer a formação do biofilme e, em seguida, lavadas e secadas em estufa.

A figura 15 mostra uma fotografia dos materiais já preparados.

FIGURA 15 - FOTOGRAFIA DOS MATERIAIS



a) anéis de PET; b) esferas de vidro; c) borracha granulada; d) anéis de cerâmica
e) casca de *Pinus*; f) bagaço de cana de açúcar; g) composto

3.3.2. MÉTODOS

3.3.2.1. Atividade de Água

A atividade de água (a_w) foi avaliada utilizando o equipamento Aqualab CX-2, a 20°C. As medições foram feitas na umidade de armazenamento e na máxima capacidade de retenção de água dos suportes.

3.3.2.2. pH

A forma como a água se encontra em substratos sólidos constitui um obstáculo para satisfatória determinação do pH. Na maioria dos casos, esta grandeza é determinada a partir de uma amostra diluída em três a quatro partes de água, permitindo a medição do pH global do sistema (SOCCOL, 1994).

Procedeu-se a dispersão de 5 g do material em 50 mL de água destilada (pH 7,02). Os recipientes foram mantidos em shaker 100 rpm por 30 min. Ao final do tempo o pH foi medido com o auxílio de um potenciômetro, sob constante agitação manual.

3.3.2.3. Umidade

A água adsorvida no suporte sólido pode encontrar-se como água de constituição ou de solvatação, essa fracamente ligada (SOCCOL, 1994).

A umidade foi avaliada por análise gravimétrica, através da diferença de peso em estufa 105°C até peso constante. O cálculo da umidade (%) foi feito segundo a equação 2.

$$\frac{(PesoUmido - PesoSeco) \times 100}{PesoUmido} = \% Umidade \quad (2)$$

3.3.2.4. Máxima Capacidade de Retenção de Água

Os suportes foram mergulhados em água destilada durante 12 h, na temperatura ambiente, e o excesso de umidade foi drenado em peneiras por 2 h. A determinação da máxima capacidade de retenção de água (máx. WHC - $\text{gH}_2\text{O} \cdot \text{g}^{-1}\text{MS}$) seguiu o procedimento descrito em 3.3.2.3, tendo sido calculada segundo a equação 3:

$$\frac{\text{PesoUmido} - \text{PesoSeco}}{\text{PesoSeco}} = \text{máx. WHC} \quad (3)$$

3.3.2.5. Perda da Umidade dos Suportes no Biofiltro

A umidade é reconhecida por diferentes pesquisadores como a variável mais difícil de ser controlada no processo de biofiltração de gases, estando relacionada à atividade microbiana e às propriedades de fluxo do gás (BURGESS et al., 2001; SWANSON e LOHER, 1997; WRIGHT et al., 1997; SOCCOL et al., 2003).

O ar que entrava nas colunas tinha 85% de umidade (discutida no capítulo 5). A desidratação dos leitos no decorrer do tempo foi avaliada com o intuito de suprir a necessidade de umidificação dos suportes no curso da biofiltração dos vapores de gasolina.

Este estudo foi conduzido preenchendo as colunas de biofiltração (0,68 L) com os suportes na máx. WHC, segundo densidade de bulco específica, aplicando fluxo de ar descendente de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, contendo $5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ de TPH.

A análise foi conduzida em duas etapas: na primeira os suportes foram expostos a estas condições durante uma semana, sem umidificação; na segunda, foram umedecidos em períodos de 24 ou 48 h, conforme a diferença de peso das colunas no início e no dia da umidificação.

Em virtude da secagem ter sido mais pronunciada na parte superior, a análise da umidade foi dividida em "metade superior" e "metade inferior" das colunas, conduzida segundo 3.3.2.3.

3.3.2.6. Matéria Orgânica e Cinzas

Os substratos foram caracterizados quanto à quantidade de matéria orgânica e de cinzas segundo as normas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985). Inicialmente cadinhos foram colocados em estufa a 105°C por 24 h. Após resfriarem em dessecador os recipientes foram pesados e adicionados de 5 g do suporte. O cadinho com a amostra foi levado a estufa de 105°C por 24 h e posteriormente pesado, fornecendo dados da umidade do material (3.3.2.3.). Em seguida o material foi carbonizado em mufla a 525°C por 4 h 30 min, sendo novamente pesado após resfriar em dessecador. A matéria orgânica da amostra é calculada pela diferença entre a segunda e a terceira pesagens e o peso final da amostra representa as cinzas.

3.3.2.7. Granulometria e Tamanho das Partículas

A granulometria do bagaço de cana-de-açúcar, da casca de *Pinus*, da borracha de pneu e do composto foi selecionada por peneiramento (peneiras da série Tyler), após 20 min a 10 Hz, escolhendo o material que passou pela peneira de 4,2 mm e ficou retido na de 2,8 mm. O tamanho dos anéis de cerâmica, anéis de PET e esferas de vidro foi determinado com auxílio de paquímetro.

3.3.2.8. Número de Partículas por Volume

Esta grandeza foi determinada em provetas, pela contagem do número de unidades que ocupava um volume específico, pré-definido.

3.3.2.9. Espaço Vazio

O espaço vazio, também chamado de porosidade, é definido pela relação entre o volume do espaço vazio entre as partículas e o volume total do leito úmido, tendo sido determinado segundo a metodologia descrita por RAMIREZ-LOPEZ et al. (2003), a saber: preenche-se um volume conhecido (proveta) com o suporte

umedecido e em seguida adiciona-se água para completar o volume. A quantidade de água adicionada reflete a fração vazia do filtro (P), tendo sido calculada pela equação 4:

$$P = \frac{\text{volume de água adicionada}}{\text{volume total}} \quad (4)$$

3.3.2.10. Densidade de Bulco

A densidade de bulco reflete a quantidade de suporte úmido presente num determinado volume (Kg.m^{-3}), tendo sido determinada segundo metodologia descrita em RAMIREZ-LOPEZ et al. (2003): preenchendo um volume conhecido com o suporte e pesando-o antes e depois.

3.3.2.11. Perda de Carga

Como sempre acontece quando um fluido atravessa um leito poroso, o gás perde pressão ao passar pelo suporte. Em biofiltros a perda de carga é um fenômeno decorrente da passagem do gás pelo leito, do desenvolvimento do biofilme, das características do suporte e da compactação do leito no decorrer do tempo.

3.3.2.11.1. Perda de carga prática

A análise da perda de carga experimental foi feita nas colunas de biofiltração (0,68 L), com os materiais estéreis (1,1 atm por 20 min), inseridos segundo suas densidades de bulco (2.3.10), tendo sido fixada a altura dos leitos em 0,2 m.

A perda de carga foi determinada em manômetro diferencial de tubo em U preenchido com água, através da passagem de uma vazão de ar conhecida (entre 80 e 240 mL.min^{-1}) com fluxo descendente. Esta metodologia foi adaptada daquela descrita por RAMIREZ-LOPEZ et al., (2003), MORGAN-SAGASTUME e NOYOLA (2006) e MA, ZHAO e YANG (2006).

Inicialmente, a perda de carga do sistema é função da umidade do suporte, do espaço vazio nos filtros e da velocidade superficial do gás (KLAPKOVÁ et al,

2006). Por esta razão, este parâmetro foi medido na máx. WHC dos suportes (RAMIREZ-LOPEZ et al., 2003).

Os resultados das perdas de carga dos leitos preenchidos com os suportes foram comparados aos de um filtro vazio, tendo sido usada a mesma linha do equipamento em todas as análises. O gráfico foi plotado considerando a perda de carga (mmH₂O) pela vazão de ar (mL.min⁻¹).

3.3.2.11.2. Perda de carga teórica

A equação mais utilizada para calcular a perda de carga teórica em um reator de recheio poroso é a relação de Ergun (FOGLER, 1999; RAMIREZ-LOPEZ et al., 2003; TACLA, 2004; MORGAN-SAGASTUME e NOYOLA, 2006) - equação 5.

A equação de Ergun foi aplicada aos leitos e o resultado comparado aos valores práticos de perda de carga observados com os diferentes suportes.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{G}{\rho g_c D_p} \left[\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \right] \frac{150 (1 - \varepsilon) \mu + 1,75 G}{D_p} \quad (5)$$

na qual :

ΔP = perda de carga (mm H₂O)

L = altura do leito (0,2 m)

G = velocidade mássica superficial (kg.m⁻².s⁻¹) = ρU_o

U_o = velocidade superficial = vazão volumétrica / área de seção transversal do tubo (m.s⁻¹)

ρ = densidade do ar (1,162 kg.m⁻³)

g_c = 1 (kg m.s⁻².N)

D_p = diâmetro das partículas (m)

ε = porosidade (adimensional)

μ = viscosidade do ar (1,819. 10⁻⁵ kg.m⁻¹.s⁻¹).

3.3.2.12. Adsorção de Gasolina nos Suportes

A transferência de contaminantes do ar para o líquido/sólido é crucial para o sucesso de biofiltros. Constantes de transferência e coeficientes de partição, dependentes tanto de características do contaminante quanto do suporte, são usadas no modelamento de processos de biofiltração e na seleção de suportes (HODGE e DEVINNY, 1997).

No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial do adsorvente. As forças envolvidas na adsorção física incluem van der Waals (repulsão e dispersão) e ligações iônicas/ covalentes. Por outro lado, a adsorção química (quimissorção) envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um complexo de adsorção (RUTHVEN, 1984).

Os experimentos de adsorção de vapores de gasolina nos suportes foram conduzidos em material úmido e estéril, desconsiderando, portanto, qualquer atividade biológica, seguindo metodologia adaptada de HODGE e DEVINNY (1997), DELHOMÉNIE, BIBEAU, e HEITZ (2002), DEN e PIRBAZARI (2002), GERRARD et al. (2004) e BARONA et al. (2005).

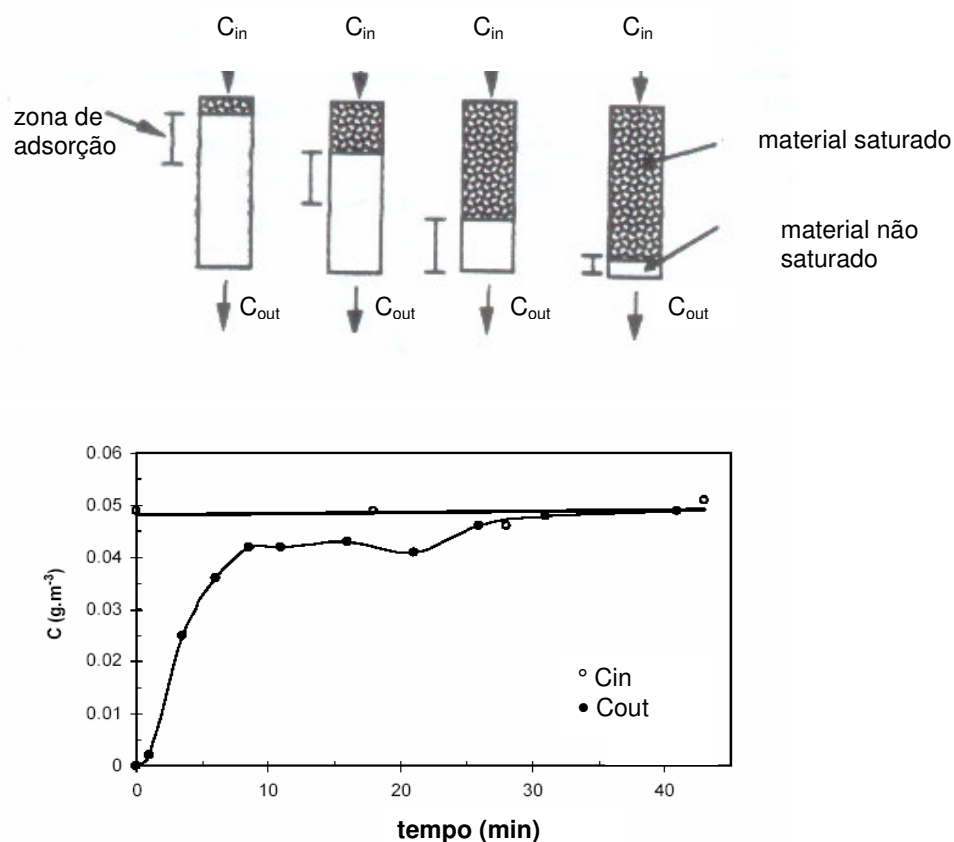
3.3.2.12.1. Curvas de saturação dos materiais

As curvas de saturação foram estabelecidas na temperatura de 30°C em colunas contendo 90 g de suporte, umedecido e esterilizado (1,1 atm por 20 min). Este material foi submetido a concentrações conhecidas de vapores de gasolina, num fluxo descendente de ar de 200 mL.min⁻¹, até que fosse verificada sua saturação, através da comparação das concentrações de entrada (C_{in}) e saída (C_{out}).

Neste trabalho o acompanhamento da concentração dos TPH na entrada e saída das colunas foi feito por CG-FID, segundo a metodologia descrita no capítulo 6, até que a comparação dos valores indicasse a saturação dos suportes. As amostras dos gases foram coletadas com seringas apropriadas, em amostradores fechados com septos de silicone.

Uma curva típica de adsorção do contaminante no suporte pode ser observada na figura 16.

FIGURA 16 - EXEMPLO DE UMA CURVA DE SATURAÇÃO



FONTE: ADAPTADO DE GERRARD et al. (2004) e HODGE e DEVINNY (1997)
 C_{in} - concentração na entrada da coluna
 C_{out} - Concentrações na saída da coluna

Com exceção dos anéis de PET, todos os suportes foram expostos aos vapores de gasolina C. Borracha granulada e composto também foram expostos aos vapores de gasolina A, em condições similares às descritas para a gasolina C.

Com o intuito de evitar erros decorrentes da adsorção de contaminante nas partes estruturais do equipamento, antes do início do estudo o sistema foi saturado pela passagem de ar com vapores de gasolina, conforme descrito por HODGE e DEVINNY (1997).

3.3.2.12.2. Quantificação da gasolina adsorvida no suporte

A quantidade de gasolina adsorvida nas colunas foi calculado segundo a equação 6 (GERRARD et al., 2004):

$$C_{ads} = \int (C_{in} - C_{out}) Q dt \quad (6)$$

Na qual C_{ads} é a quantidade de gasolina adsorvida no suporte (g), Q é a vazão do gás ($m^3.h^{-1}$), C_{in} e C_{out} são as concentrações de hidrocarbonetos na entrada e na saída do filtro, respectivamente ($g.m^{-3}$) e dt é a variação do tempo (h).

3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilização de resíduos (borracha, bagaço de cana, casca de *Pinus* e composto) como suportes em biofiltros pode ser uma medida mitigadora do impacto ambiental gerado por estes materiais.

As pesquisas mais modernas ressaltam a importância do aproveitamento de resíduos agroindustriais para biosíntese de moléculas, principalmente aquelas de alto valor agregado (SOCCOL, 1994; WOICIECHOWSKI, 1997; RAIMBAULT, SOCCOL e CHUZEL, 1998; PANDEY e SOCCOL, 2000; PANDEY et al., 2000a, 2000b e 2000c; SOCCOL e VANDENBERGUE, 2003).

O emprego de resíduos em biofiltros é uma alternativa considerada por diferentes autores. Cascas de amendoim, de arroz e de coco, bagaço de cana e restolho de milho foram caracterizados por RAMIREZ-LOPEZ et al. (2003), para uso como suportes. Talos de grama amarela foram usadas por SINGH et al. (2006) na biofiltração de tolueno. ALBA et al. (2003) avaliaram a biofiltração de solventes de pintura pelo fungo *Scopulariopsis brevicaulis* cultivado em casca de arroz. TACLA, SOCCOL E KASKANTIS NETO (2004) avaliaram a performance de três suportes no tratamento de H_2S : casca de *Pinus*, bagaço de cana e turfa.

Resíduos agroindustriais podem ser substitutos interessantes para suportes como a turfa, por exemplo, que custa cerca de 100 dólares o metro cúbico (RAMIREZ-LOPEZ et al., 2003).

Os resultados de parte da caracterização dos materiais estão indicados na tabela 6 e a discussão está separada em tópicos, apresentados a seguir.

TABELA 6 - CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES, VALORES E DESVIOS PADRÃO

	Bagaço de cana	Composto	Casca de <i>Pinus</i>	Borracha granulada	Esferas de vidro	Anéis de PET	Anéis de cerâmica
pH	5,8	8,1	4,6	6,7	nd	nd	nd
Tamanho das partículas (mm)	2,8-4,2	2,8-4,2	2,8-4,2	2,8-4,2	5	nd	h=8,95 Dint=4,8 Dext=8,4
Fração vazia	0,62	0,31	0,59	0,56	0,50	0,85	0,61
Densidade de bulco (Kg.m ⁻³)	220	705	308	485	1604	130	880
Número de partículas por m ³	nd	nd	1.08.10 ⁸	1.06.10 ⁸	8.10 ⁶	7.00.10 ⁵	9.4.10 ⁵
Umidade de armazenamento (%)	9,2 ±0,16	56,2 ±1,18	11,9 ±0,14	2,4 ±0,13	zero	0,1 ±0,01	0,2 ±0,04
Umidade no filtro (%)	91 ±0,91	65,2 ±0,41	67,7 ±1,06	27,2 ±1,49	1,9 ±0,08	10,8 ±0,62	3,6 ±0,22
Máx. WHC (gH ₂ O. g ⁻¹ matéria seca)	10,23 ±1,15	1,88 ±0,03	2,10 ±0,10	0,37 ±0,03	0,02 ±0,0	0,12 ±0,01	0,04 ±0,0
Atividade de água (<i>in natura</i>)	0,671	0,962	0,678	0,562	0,551	nd	0,793
Atividade de água na máx. WHC	0,994	0,991	0,984	0,973	0,986	nd	0,976
Cinzas (% p)	5,3 ±0,04	12 ±0,11	1 0,03	nd	nd	nd	nd
Matéria orgânica (% p)	94,7 ±0,04	88 ±0,11	99 ±0,03	nd	nd	nd	nd

nd - não determinada

WHC - capacidade de retenção de água

h - altura

Dint e Dext- diâmetro interno e externo

3.4.1. UMIDADE, MÁXIMA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA E ATIVIDADE DE ÁGUA

Na tabela 6 observa-se a diferença entre os resultados de umidade, máx. WHC e aw entre os suportes orgânicos e inertes.

A umidade do suporte é um parâmetro muito importante, tanto na biofiltração quanto na FES. Nesta os substratos amiláceos são geralmente fermentados com umidade inicial entre 25 e 65%, enquanto que os substratos lignocelulósicos permitem teores mais elevados, entre 60 e 80% (SOCCOL, 1994).

A umidade ótima dos filtros deve estar entre 40-60% (OTTENGRAF et al., 1986; WILLIAMS e MILLER, 1992; VAN LITH, LESON e MICHELSEN, 1997; MORALES et al., 2003), sendo que valores inferiores a 40% causam significativa diminuição na capacidade de eliminação do sistema (KLAPKOVÁ et al., 2006); contudo, a recomendação para suportes orgânicos pode ultrapassar estes valores. Por exemplo, OTTENGRAF e VAN DEN OEVER (1983) e MARTIN, LEMAS e TAHA¹⁰ (apud MAREK et al., 1999) recomendam que a umidade de filtros de turfa seja mantida entre 70-85%. A pesquisa de KLAPKOVÁ et al. (2006) mostra que a melhor eficiência de remoção de um biofiltro de composto:perlita, tratando xileno e tolueno, foi atingida com umidade de 70%.

Considerando estes dados, composto e *Pinus* apresentaram umidade inicial adequada à biofiltração, 65 e 67% respectivamente. Estes dados estão de acordo com NAMKOONG, PARK e VANDERGHEYNST (2003 e 2004), que ajustaram a umidade dos suportes para 60-80% (composto tratando vapores de gasolina), MORGAN-SAGASTUME e NOYOLA (2006) para 65% (composto tratando H₂S) e SHERIDAN, CURRAN e DODD (2003) para 70% (cascas de madeira tratando ácido butírico).

O bagaço de cana apresentou umidade elevada, em virtude da alta capacidade de absorção de água deste material, que também verificada por TACLA (2004) e RAMIREZ-LOPEZ et al. (2003). Este suporte apresenta menor problema de secagem no decorrer do processo; contudo, SOCCOL (1994) recomenda que a água no interior da matriz sólida não seja muito abundante, o que ocasionaria diminuição da porosidade, dificultando as trocas gasosas do sistema.

O meio com excesso de umidade tem os poros preenchidos com água, diminuindo o tempo de retenção do gás no filtro e aumentando a pressão do sistema. Ocorrem, também, problemas de transferência do oxigênio, em consequência da diminuição na interface ar/água por unidade de volume do filtro.

¹⁰ MARTIN, G.; LEMASLE, M.; TAHA, S. The control of gaseous nitrogen pollutant removal in a fixed peat bed reactor. **Journal of Biotechnology**, n. 46, p. 15-21, 1996.

Finalmente, há formação de zonas anaeróbicas e diminuição das velocidades de degradação (SWANSON e LOHER, 1997; OTTENGRAF e VAN DEN OEVER, 1983; MORALES et al., 2003). Por estas razões, biofiltros com solo tiveram sua capacidade de remoção diminuída quando muito úmidos (McNEVIN e BARFORD, 2000).

Considerando estas observações, é importante que o bagaço de cana não seja usado na máxima capacidade de retenção de água (91%). CHRISTEN et al. (2002) ajustaram a umidade inicial deste suporte para 65% e SENE et al. (2002) em 50-70%.

Por outro lado, a baixa umidade e pequena capacidade de absorção de água dos suportes inertes (borracha, cerâmica, vidro e plástico) indicam que há necessidade de constante umidificação destes materiais, ou sua mistura com suportes orgânicos. O meio seco provoca a inativação dos biocatalisadores (SOCCOL, 1994) e a contração do leito, formando caminhos preferenciais e diminuindo a eficiência do sistema (SWANSON e LOHER, 1997).

A atividade de água (a_w) é um fator determinante para o crescimento microbiano e valores acima de 0,97 permitem alta atividade nos biofiltros, sendo o limite mínimo de 0,66 para materiais orgânicos - como composto (MORALES et al., 2003).

Segundo esta informação a a_w de todos os suportes está adequada ao processo; todavia, provavelmente ocorrerá a predominância de fungos nos suportes inertes (0,973-0,986) e nos orgânicos que desidratarem, já que a maioria das bactérias apresentam melhor desenvolvimento em a_w mais alta (TORTORA, FUNKE e CASE, 2000).

Para a maioria dos materiais, tradicionalmente utilizados como suportes em biofiltros, a quantidade adequada de água está entre 0,66 e 1,5 g.g⁻¹MS (MORALES et al., 2003). Levando em consideração este dado, nenhum dos suportes inertes encontra-se apropriado; entretanto, existem informações contraditórias na literatura. AIZPURU et al. (2005), por exemplo, avaliando biofiltros fúngicos depurando vapores de tolueno, concluíram que o filtro que apresentou melhor desempenho foi anéis de cerâmica com máx. WHC de 0,19 g H₂O.g⁻¹MS.

3.4.2. ACOMPANHAMENTO DA PERDA DE UMIDADE DOS LEITOS

Diferentes pesquisas têm observado a secagem dos leitos em biofiltros, apesar da sua umidificação periódica e da saturação do ar de entrada (LESON e SMITH, 1997; ORTIZ et al., 1998; ABUMAIZAR, KOCHER e SMITH, 1998; MAREK et al., 1999; ELIAS et al., 2002; ORTIZ et al., 2003).

A periodicidade de suprimento de meio mineral tem grande influência na eficiência dos biofiltros, particularmente em suportes inertes (ACUÑA et al., 2002; TERAN-PEREZ et al., 2002). No estudo de AIZPURU et al. (2005), ficou comprovada a necessidade de adição diária de meio mineral. ORTIZ, REVAH e AURIA (2003), operando com biofiltros de cascas de árvores tratando vapores de BTX, procederam a umidificação somente nos dias 12, 60 e 75, concluindo que a baixa ER atingida (50%) esteve associada à insuficiente umidade dos suportes.

A avaliação da perda de umidade dos leitos teve por objetivo determinar a periodicidade de umidificação de cada suporte. Quando os filtros foram submetidos à vazão de ar de 200 mL.min⁻¹ durante uma semana sem umidificação, foi observada a secagem dos suportes (tabela 7), com exceção do composto.

TABELA 7- UMIDADE DOS SUPORTES SUBMETIDOS A VAZÃO 200 mL.min⁻¹ DURANTE SETE DIAS, SEM UMIDIFICAÇÃO

Suporte	Umidade inicial (%)	Umidade final na metade superior (%)	Umidade final na metade inferior (%)
Bagaço de cana	91	49,7	89,7
Composto	60	61,6	59,1
Casca de Pinus	66,7	22,8	64,6
Borracha de pneu	23,5	1,5	14,2
Esferas de vidro	1,9	zero	15,5
Anéis de PET	10,9	0,3	0,7
Cerâmica	3,6	zero	zero
Volume de água evaporado na umidificação do ar de entrada = 210 mL			

Os resultados indicam necessidades de umidificação diferentes. No frasco de umidificação do ar de entrada 210 mL de água foram evaporados, ou seja, 4,3 mL.coluna⁻¹.dia⁻¹, insuficiente para manutenção da umidade dos suportes.

No filtro com composto ocorreu um pequeno aumento na umidade da parte superior, provavelmente decorrente da umidade do ar de entrada. Optou-se, então, por sua umidificação semanal.

Com exceção dos anéis de PET e de cerâmica, para os demais materiais foi observado que os leitos apresentaram secagem mais acentuada na entrada do ar, consequência do *design* do sistema, no qual o fluxo era descendente.

Um novo estudo com os suportes foi conduzido umedecendo-os em 24 ou 48 h (tabela 8). Os valores reportados mostram que os filtros com bagaço de cana, casca de *Pinus* e borracha podem ser umedecidos a cada 48 h. Já os materiais inorgânicos mesmo com umidificação diária apresentaram desidratação.

TABELA 8- UMIDADE DOS SUPORTES SUBMETIDOS A VAZÃO DE 200 mL.min⁻¹ DURANTE OITO DIAS, COM UMIDIFICAÇÃO A CADA 24h OU 48 h

Suporte	Periodicidade da umidificação (h)	Umidade inicial (%)	Umidade final na metade superior (%)	Umidade final na metade inferior (%)	Perda de água (mL. filtro ⁻¹ . dia ⁻¹)
Bagaço de cana	48	89,2	87	90,7	6,5 ± 3,9
Casca de <i>Pinus</i>	48	65,8	63,9	64,9	10,0 ± 3,0
Borracha de Pneu	48	21,8	3,2	14,4	11,1 ± 5,4
Borracha de Pneu	24	21,8	3,7	16,1	13,9 ± 2,5
Cerâmica	24	3,9	0,9	2,6	5,6 ± 1,7
Esferas de vidro	24	1,2	2,1	14,6	8,6 ± 2,3
Anéis de PET	24	10,1	1,8	4,2	4,4 ± 1,2
Volume de água evaporado na umidificação do ar de entrada = 217mL					

Durante o processo de biofiltração de vapores de gasolina, a umidificação dos suportes ficou condicionada às condições especificadas na tabela 9. Estas condições eventualmente eram alteradas pelo operador, porque a completa formação do biofilme nos suportes tende a modificar a dinâmica da retenção de umidade dos leitos, aumentando a atividade de água dos sistemas submetidos a correta manutenção.

TABELA 9- CONDIÇÕES DE UMIDIFICAÇÃO DOS LEITOS

SUPORTE	Água (mL)	Periodicidade da umidificação (dias)
Bagaço de cana de açúcar	15	2
Composto	15	7
Casca de <i>Pinus</i>	20	2
Borracha granulada	25	2
Esferas de vidro	10	1
Anéis de plástico	10	1
Cerâmica	10	1
Volume de água deionizada no sistema de umidificação do ar = 800 mL		

Considerando que o volume de água evaporada no sistema de umidificação do ar de entrada é de aproximadamente de $210 \pm 7,5 \text{ mL.semana}^{-1}$, isto representa $30 \text{ mL.de água.dia}^{-1}$. Considerando os valores da Tabela 9, caso o sistema operasse somente com uma coluna a periodicidade de umidificação poderia ser diminuída, hipótese só confirmada em estudos específicos.

LESON e WINER (1991) recomendam a adição de água nos filtros de 1,5 a 3 mL.m^{-3} de gás. Considerando a vazão de 200 mL.min^{-1} , a adição recomendada para os filtros deste estudo seria de $0,9 \text{ mL.dia}^{-1}$, insuficiente segundo os resultados mostrados na tabela 9.

3.4.3. MATÉRIA ORGÂNICA E CINZAS

A matéria orgânica do composto, casca de *Pinus* e bagaço de cana foi 88, 99 e 97,7%, respectivamente. Altos valores eram esperados e também foram observados em resíduos agroindustriais por RAMIREZ-LOPEZ et al. (2003).

Segundo dados de VANDENBERGHE (2000), MEDEIROS (1998) e PANDEY et al. (2000a) o bagaço de cana possui entre 1,24-2,4% (p) de cinzas. Estes valores diferem do presente estudo (5,3% p), que é semelhante ao relatado por RAMIREZ-LOPEZ et al. (2003). Diferentes origens, tipos de cana e umidades podem ter ocasionado esta variação.

3.4.4. pH

O pH do pneu (tabela 6) refletiu o valor da água, o do composto foi similar ao de NAMKOONG, PARK e VANDERGHEYNT (2003 e 2004) - 8,8; CERMÁKOVA et al. (2004) - 8,5 e MORGAN-SAGASTUME e NOYOLA (2006) - 7,5.

O pH do bagaço de cana mostrou-se de acordo com dados de RAMIREZ-LOPEZ et al. (2003), mas diferiu de outros autores: TACLA (2004) - 8,3 e MEDEIROS (1998) - 6,2, provavelmente refletindo variações de coleta e de condições de armazenamento do material.

O suporte que apresentou menor pH foi o *Pinus*, valor que diferiu de TACLA (2004)- 5,5, mas foi similar ao observado por LUO e LINDSEY (2006) - 4,5-5,5. Se

por um lado este suporte pode favorecer a adsorção microbiana, por outro pode exercer pressão seletiva sobre microrganismos tolerantes a este pH.

Em geral os suportes com pH neutros são mais adequados para biofiltração, por não interferirem na seleção dos microrganismos. Assim como em processos de FES, o controle deste parâmetro no decorrer da operação é difícil, sendo desejável que o suporte apresente capacidade tampão.

3.4.5. TAMANHO DAS PARTÍCULAS, DENSIDADE DE BULCO E FRAÇÃO VAZIA

O tamanho das partículas está relacionado à área superficial do suporte, sendo fator de grande influência na ER dos filtros (PÁCA et al., 1997; DELHOMÉNE, BIBEAU e HEITZ, 2002; SOCCOL et al., 2003). Uma grande área superficial possibilita aplicação de filtros mais compactos e também maximiza a capacidade de sorção do suporte e as áreas de troca entre o gás/biofilme e de fixação microbiana.

DELHOMÉNE, BIBEAU e HEITZ (2002) comprovaram o impacto do tamanho da partícula (5, 10 e 15 mm) num filtro tratando tolueno, tendo como suporte composto:aglutinante (9:1). O estudo mostrou que a performance do filtro aumentava com a diminuição do tamanho das partículas e o conseqüente aumento da área superficial do filtro.

PÁCA et al. (1997), estudando a biofiltração da mistura de tolueno e xileno em filtros com composto:turfa:casca de árvore: cavacos (10:70:20) variaram o tamanho das cascas (0,5-5 mm e 15-25 mm). O biofiltro preenchido com partículas maiores atingiu ER de 55% após um período de adaptação de 15 dias, enquanto que aquele preenchido com partículas menores apresentou 12 dias de aclimação e ER de 90%.

LESON e SMITH (1997) verificaram, em biofiltros tratando hidrocarbonetos *in-situ*, que a alta proporção de partículas de tamanho inferior a 3 mm aumentou excessivamente a perda de carga.

Neste estudo o tamanho escolhido para as partículas de composto, borracha granulada, casca de Pinus e bagaço de cana foi de 2,4 – 4,2 mm, para esferas de vidro 5 mm e para anéis de cerâmica e anéis de PET 9 e 10 mm, respectivamente.

Partículas com estas dimensões estão de acordo com os dados levantados nas referências.

Para prevenir pressões excessivas é recomendado 60% do suporte seja de partículas com diâmetro superior a 4 mm (LESON e WINER 1991; CORSI e SEED, 1995); contudo, considerando o volume do filtro em estudo (0,68 L), esta relação poderia reduzir o tempo de contato entre as fases e diminuir a área superficial.

A densidade de bulco reflete a quantidade de material no filtro. O composto apresentou valor parecido aos de WRIGHT et al. (1997) - 650 kg.m^{-3} ; NAMKOONG PARK e VANDEGHEYNST (2003 e 2004) - 770 kg.m^{-3} e CERMÁKOVA et al. (2004) - 815 kg.m^{-3} . A densidade de bulco do *Pinus* foi similar à de LUO e LINSEY (2006).

A fração vazia do filtro, está diretamente relacionada ao tamanho das partículas, ambas influenciando no tempo de retenção do contaminante, no fluxo do gás e nas perdas de carga do sistema. Materiais como solo, composto e turfa possuem baixa fração vazia, resultando numa maior perda de carga do filtro (McNEVIN e BARFORD, 2000).

Todos os suportes, com exceção do composto, apresentaram fração vazia igual ou superior a 50%. Valores entre 57 e 84% foram reportados para outros suportes agroindustriais (RAMIREZ-LÓPEZ et al., 2003).

A fração vazia do leito com composto foi de 31%, parecida com a mencionada por CERMÁKOVA et al. (2004) - 35% e por MORGAN -SAGASTUME e NOYOLA (2006) - 40%. Os valores medidos para cascas de *Pinus* foram similares aos de LUO e LINDSEY (2006) - 51-56%, SHERIDAN, CURRAN e DODD (2002) - 60% e HODGE e DEVINNY (1995) - 64%.

A relação entre alta fração vazia do filtro com anéis de PET indica que a área para contato entre o contaminante e os microrganismos será pequena. Também em função de seu baixo peso foi observado que os filtros se soltavam das bases das colunas e flutuavam no banho aquecido em que estavam. Outro fator que prejudica a *performance* deste material é sua baixa umidade e pequena capacidade de retenção de água.

3.4.6. PERDA DE CARGA

O monitoramento da perda de carga do sistema é importante em virtude do risco da diminuição na ER, consequência da formação de caminhos preferenciais pelo gás e da geração de custos operacionais extras, pela necessidade de fornecimento de maior pressão ao ar de entrada, para manutenção da vazão (ABUMAIZAR, KOCH e SMITH, 1998; McNEVIN e BARFORD, 2000).

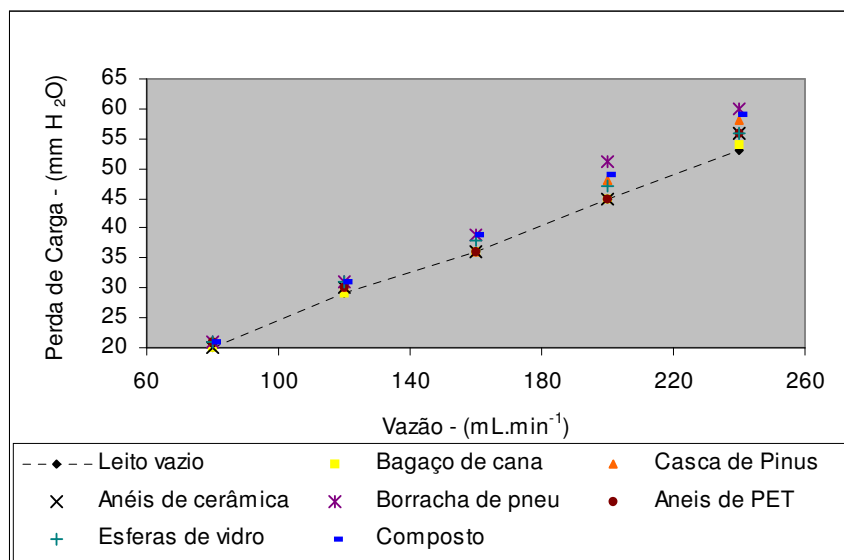
A maioria dos biofiltros em escala de bancada têm altura inferior a 1,2 m para manter a perda de carga dentro de um limite máximo de 10 cm de coluna de H₂O (IRANPOUR et al., 2005).

3.4.6.1. Perda de Carga Experimental

Pequena diferença nas perdas de carga foi verificada entre os filtros preenchidos com suporte e o branco (figura 17), tendo sido maior nos filtros preenchidos, como esperado.

O resultado do filtro sem suporte (branco) mostra que a configuração do sistema foi responsável pela maior parte da perda de carga medida, consequência da configuração do equipamento, curvas, conexões e alterações no diâmetro das tubulações.

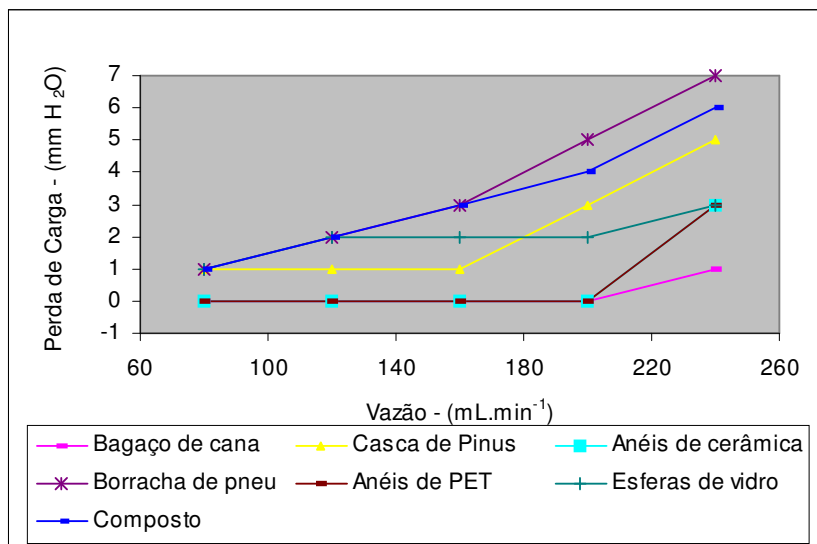
FIGURA 17 - GRÁFICO DA PERDA DE CARGA CAUSADA PELOS SUPORTES E PELO SISTEMA



Assim como observado por PÁÇA e KOUTSKÝ (2000), foi verificado nesta pesquisa que o aumento da vazão, e conseqüentemente da velocidade superficial do ar ($1,64$ a $4,92 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), ocasionou maior perda de carga dos leitos. A perda de carga ocasionada pelo sistema, verificada através do filtro sem suporte, foi diretamente proporcional ao aumento da velocidade superficial do gás, segundo uma correlação linear de $0,999$, cujo coeficiente angular foi de $0,88$ e o coeficiente linear de $1,37$.

Considerando somente a perda de carga gerada pelos suportes (figura 18) percebe-se que não foi observada uma correlação linear, como era esperado. Muito provavelmente isto aconteceu em conseqüência das baixas vazões e da pouca sensibilidade do sistema de medição de perda de carga montado, no qual somente era possível verificar valores de perdas de carga inteiros, iguais ou maiores a 1 mm .

FIGURA 18 - GRÁFICO DA PERDA DE CARGA CAUSADA SOMENTE PELOS SUPORTES



Para uma análise mais precisa da perda de carga específica do suporte (ou seja, para verificação de uma provável correlação linear), seria necessário neste estudo o uso de maiores vazões de ar. Contudo, vazões maiores não refletem as condições operacionais escolhidas para os estudos de biofiltração de gasolina (vazões entre 60 e 200 mL.min^{-1} -capítulo 7) e a modificação do sistema de medição dificultaria a comparação com os dados disponíveis nas referências, que reportam a perda de carga em coluna de água.

Considerando os dados da figura 16 foi verificado que as perdas de carga causadas por bagaço de cana, anéis de cerâmica e de plástico só passaram a ser detectadas após atingida a vazão de 200 mL.min^{-1} . Apesar da alta umidade do bagaço de cana, a perda de carga foi similar a de suportes inertes, possivelmente em virtude da maior fração vazia destes materiais.

Casca de *Pinus* e esferas de vidro apresentaram perdas de cargas iniciais, mas que só foram crescentes após 160 e 200 mL.min^{-1} , respectivamente. Composto e borracha de pneu granulada apresentaram as maiores perdas de carga, crescente com o aumento da velocidade superficial do gás.

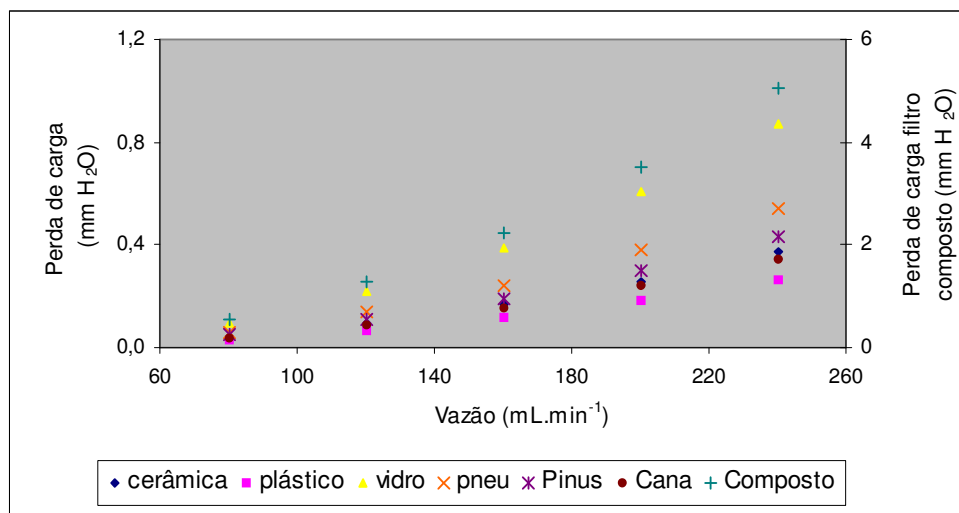
Considerando os parâmetros envolvidos na perda de carga teórica dos leitos (equação de Ergun), percebe-se que os fatores que influenciaram nos resultados do estudo foi o espaço vazio e o tamanho das partículas. Esta relação fica mais evidente na maior velocidade superficial, na qual os filtros com maior espaço vazio foram os que na prática apresentaram menor perda de carga (figura 16): bagaço de cana, anéis de cerâmica e de PET.

Os resultados confirmaram que a perda de carga num biofiltro aumenta com o aumento da velocidade do gás e com a diminuição do espaço vazio no filtro (ABUMAIZAR, KOCHER e SMITH, 1998; McNEVIN e BARFORD, 2000; PÁCA e KOUTSKI, 2000; SHERIDAN, CURRAN e DODD, 2002).

3.4.6.2. Perda de Carga Teórica

A perda de carga teórica está apresentada na figura 19 e a planilha de cálculos no apêndice 1.

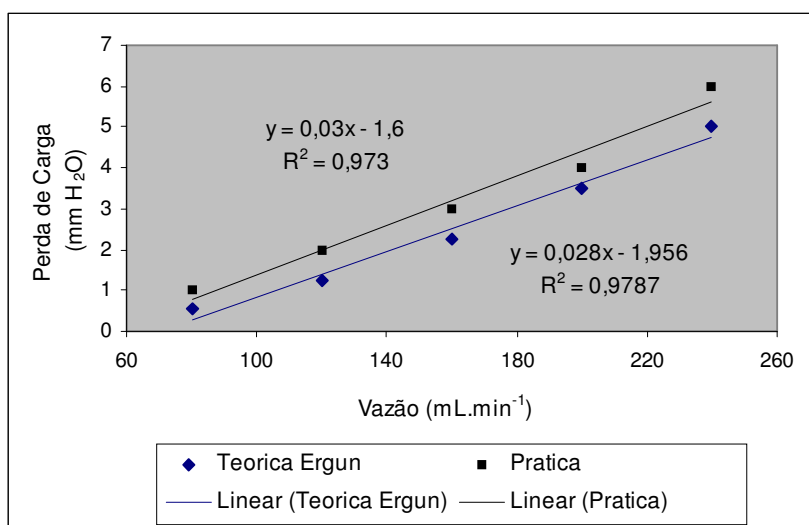
FIGURA 19- GRÁFICO DA PERDA DE CARGA TEÓRICA, CALCULADA PELA EQUAÇÃO DE ERGUN



Desconsiderando a perda de carga do sistema (branco), a perda de carga teórica nos leitos foi menor do que a experimental, com exceção do filtro com composto.

O composto foi o único material cuja correlação das medidas teórico-prática foi possível (figura 20). O menor espaço vazio refletiu em maiores valores de perda de carga teórica e maior precisão nas medições no manômetro montado.

FIGURA 20 - GRÁFICO DA CORRELAÇÃO DA PERDA DE CARGA TEÓRICA E PRÁTICA NO BIOFILTRO COM COMPOSTO



No biofiltro deste estudo preenchido com composto (20 cm de altura e 6,6 cm de diâmetro), as perdas de carga experimentais variaram de 1 a 6 mm. Num filtro de composto com 10 cm de diâmetro, tratando H_2S , MORGAN-SAGASTUME et al. (2003) e MORGAN-SAGASTUME e NOYOLA (2006) observaram valores de 8,8 mm de H_2O para cada 20 cm de filtro.

Num biofiltro de carvão ativado tratando H_2S , com 8 cm diâmetro e 30 cm de altura, MA, ZHAO e YANG (2006) verificaram a perda de carga de 12 mm de H_2O para vazões de $350 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Nas condições do estudo os filtros preenchidos com todos os materiais apresentaram perdas de carga dentro dos padrões reportados na literatura, sendo, em relação a este fator, adequados ao processo.

3.4.7. ADSORÇÃO DE GASOLINA NOS MATERIAIS

A capacidade de adsorção do suporte permite que o biofiltro resista a flutuações na alimentação, sem que a sua eficiência seja afetada. Em períodos de paradas de processo, por exemplo, os microrganismos podem suprir suas necessidades a partir dos contaminantes que desorvem do suporte para o biofilme (McNEVIN e BARFORD, 2000).

De maneira geral, a capacidade de sorção dos suportes é relativamente baixa, quando comparada ao volume de contaminante tratado. O processo de biodegradação regenera constantemente o material, estabelecendo um processo dinâmico (BOHN, 1992; WRIGHT et al., 1997; SCHROEDER, 2002; SOCCOL et al., 2003). As substâncias são removidas pela adsorção e/ou dissolução no suporte e no biofilme e pela contínua oxidação biológica (BURGES, PARSONS e RICHARD, 2001) e este sinergismo aumenta a eficiência do processo de biofiltração (DELHOMÉNIE, BIBEAU e HEITZ, 2002).

As curvas de saturação comparam as concentrações de contaminante na entrada e na saída dos filtros ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) (figuras 21 a 24). A quantidade de vapor de gasolina adsorvida no suporte é a diferença entre elas.

FIGURA 21- CURVA DE SATURAÇÃO DE GASOLINA C EM 90 g DE ESFERAS DE VIDRO E DE ANÉIS DE CERÂMICA, PARA CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTE DE $9,5 \text{ g.m}^{-3}$

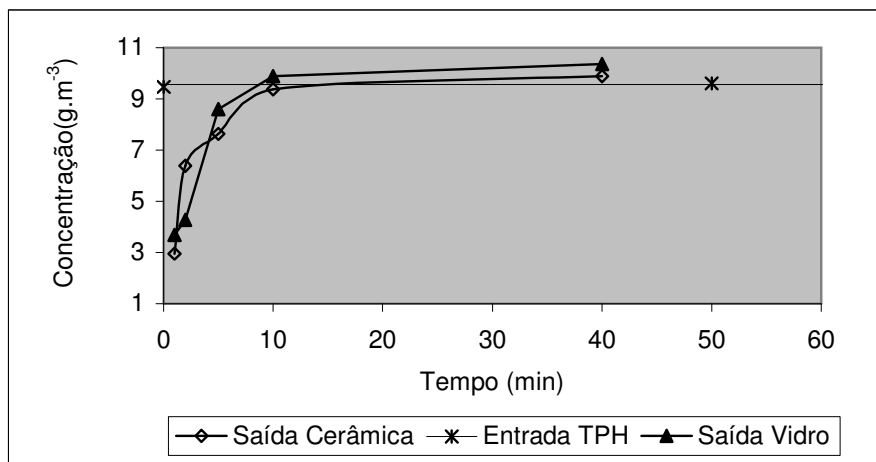


FIGURA 22- CURVA DE SATURAÇÃO DE GASOLINA C EM 90 g DE CASCA DE *PINUS* E DE BAGAÇO DE CANA, PARA CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTE DE $9,1 \text{ g.m}^{-3}$

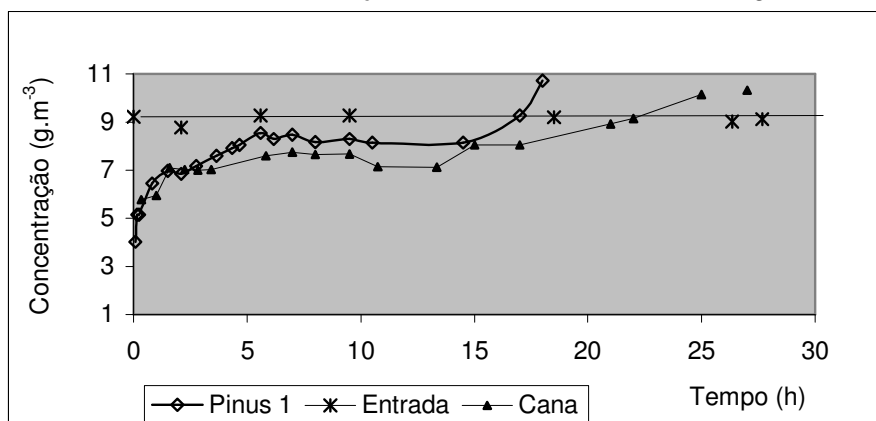


FIGURA 23 - CURVA DE SATURAÇÃO DE GASOLINA EM 90 g COMPOSTO, PARA CONCENTRAÇÃO GASOLINA C E A DE $8,5 \text{ g.m}^{-3}$

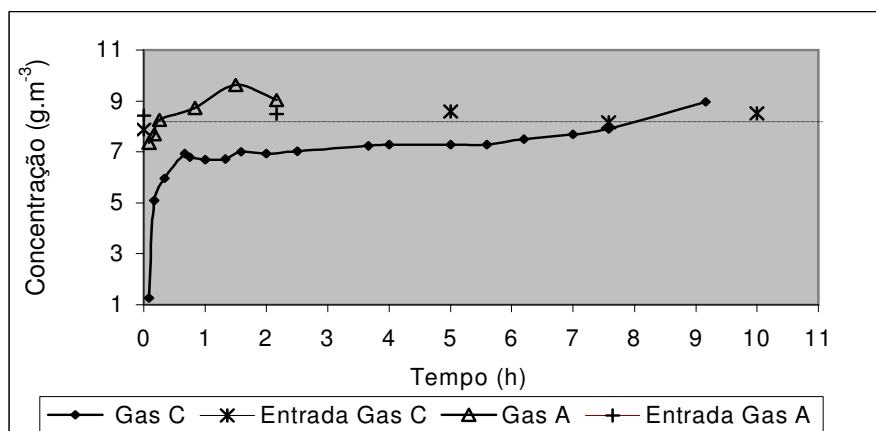
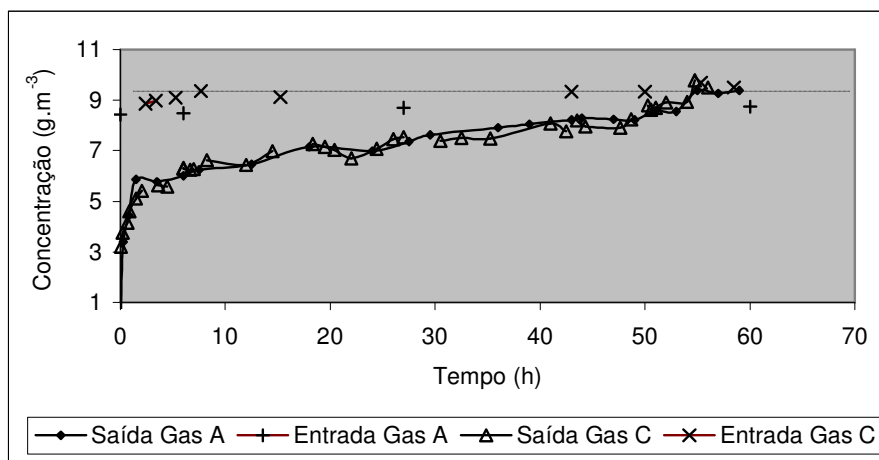


FIGURA 24 - CURVA DE SATURAÇÃO DE GASOLINA EM 90 g DE BORRACHA GRANULADA, PARA CONCENTRAÇÃO DE GASOLINA C E A DE $9,2 \text{ g.m}^{-3}$



A tabela 10 mostra a quantidade de vapor de gasolina que ficou adsorvida nos suportes (calculada segundo equação 6, sendo os gráficos apresentados no apêndice 2).

TABELA 10 - QUANTIDADE DE GASOLINA ADSORVIDA NOS MATERIAIS EM ESTUDO

Suporte	Quantidade (mg.g^{-1} material úmido)
Borracha de pneu	14,16
Borracha de pneu - gasolina A	9,47
Bagaço de cana	3,81
Casca de <i>Pinus</i>	2,66
Composto	1,26
Composto - gasolina A	0,02
Cerâmica	0,05
Vidro	0,05

Nas condições do estudo, esferas de vidro e anéis de cerâmica apresentaram saturação em aproximadamente 10 min, composto em 8h para gasolina C e 15 min para gasolina A, pinus em 17 h, bagaço de cana 21 h e pneu em 50 h para gasolina A e 55 h para gasolina C.

Os dados das figuras 19 a 22 mostram que a presença de vapores de gasolina nas saídas dos filtros era verificada mesmo nos minutos iniciais do

experimento. Isto ocorreu porque nem todos os compostos presentes na gasolina são adsorvidos nos materiais.

Os suportes inorgânicos - anéis de cerâmica e esferas de vidro, apresentaram pequena capacidade de sorção, em virtude da baixa umidade, da pouca diversidade de grupos reativos na superfície do material e da ausência de matéria orgânica (HODGE e DEVINNY, 1997; CHRISTEN et al., 2002 ACUÑA et al., 1998).

Provavelmente a maior capacidade de adsorção do bagaço de cana, em relação ao *Pinus* e ao composto, tenha sido influenciada pela umidade deste suporte, favorecendo a dissolução de etanol e também dos componentes sobre os quais ele exerce o efeito de co-solvência.

HODGE e DENINNY (1994) comprovaram que a umidade do material afeta sua capacidade de adsorção de compostos hidrofílicos. Como o etanol é hidrofílico, quanto maior for a umidade do suporte, maior será sua adsorção. Em outro estudo HODGE e DEVINNY (1997) avaliaram o coeficiente de partição de etanol em quatro suportes, secos e úmidos. Os resultados mostraram que a umidade foi fator de influência direta nos filtros de composto.

Já no estudo de ACUÑA et al. (1998) a adsorção de tolueno em turfa esterilizada não foi significativamente influenciada pela variação na umidade do suporte, provavelmente em virtude da hidrofobicidade do tolueno.

A capacidade da casca de *Pinus* em adsorver poluentes atmosféricos é conhecida e vem justificando sua utilização no biomonitoramento da qualidade do ar (SCHULZ, 1999).

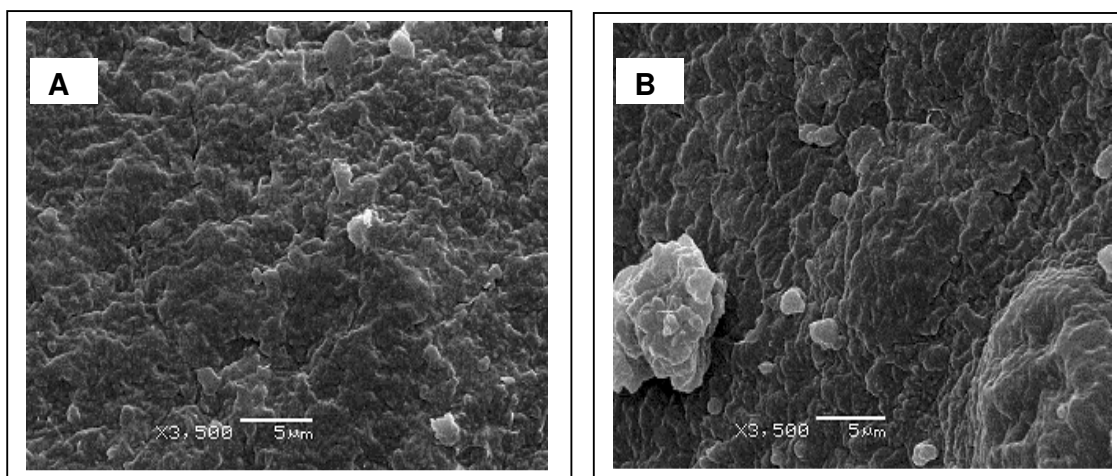
Os resultados obtidos nas curvas de saturação do composto e da borracha de pneu são muito interessantes:

- No composto quase não houve adsorção de gasolina A. Como este suporte apresentava 65% de umidade, muito provavelmente os valores de adsorção de gasolina C observados reportam-se à presença do etanol e das substâncias cuja solubilidade em água foi aumentada pela co-solvência neste álcool;
- Apesar da baixa capacidade de retenção de umidade, a borracha de pneu apresentou alta adsorção de vapores de gasolina. Talvez, na superfície deste material, ocorram fenômenos de adsorção física e química (quimissorção). A pouca umidade resultou numa baixa adsorção de etanol, fazendo com que os resultados dos dois tipos de gasolina fossem parecidos.

Com o objetivo de verificar a integridade da estrutura da borracha de pneu depois de sua exposição aos vapores de gasolina, duas análises foram feitas: microscopia eletrônica de varredura e pirólise a 650°C por 35 min (metodologia descrita no capítulo 7). Na pirólise são comparadas a porcentagem de sólido, líquido e gás entre as amostras.

As fotografias da microscopia eletrônica de varredura (figura 25) revelam que aparentemente não houve mudança na estrutura deste suporte.

FIGURA 25 - FOTOGRAFIAS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA BORRACHA DE PNEU GRANULADA EXPOSTA A VAPORES DE GASOLINA C DURANTE 120 h: A) ANTES B) DEPOIS



NOTA: Análise realizada no Centro de Microscopia Eletrônica - UFPR, aumento de 3.500 vezes

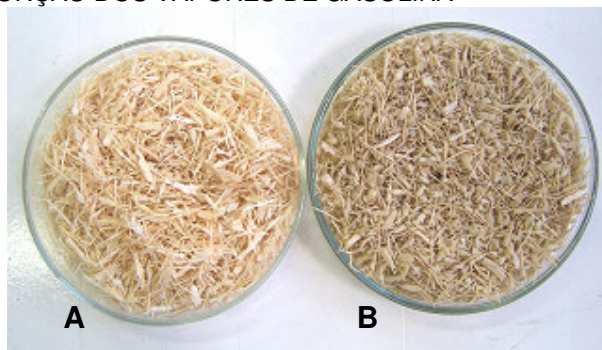
Os resultados da pirólise do material também indicaram que não houve mudança na estrutura da borracha submetida aos vapores da gasolina. As médias observadas para o padrão e a amostra foram, respectivamente (%): óleo 42,65 e 41,4; sólido 36,55 e 39,2 e gás 20,8 e 19,4.

Estudos têm demonstrado que o filtro que apresenta maior capacidade de adsorção apresentará maior eficiência de remoção se o contaminante adsorvido for biodegradável (HODGE e DEVINNY, 1994; PÁCA e KOUTSKÝ, 2000).

Considerando os resultados deste estudo os filtros de composto, casca de *Pinus*, bagaço de cana e borracha granulada parecem ser os mais adequados para aplicação na biofiltração de gasolina.

A utilização do bagaço de cana foi descartada porque, após a exposição aos vapores de gasolina, este suporte apresentou escurecimento (figura 26).

FIGURA 26 - FOTOGRAFIA DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR ANTES (A) E DEPOIS (B) DOS TESTES DE ADSORÇÃO DOS VAPORES DE GASOLINA



O escurecimento das fibras do bagaço de cana pode ter sido consequência de um ataque químico dos compostos da gasolina à celulose e/ou hemicelulose, indicando uma possível instabilidade do material para utilização como suportes em biofiltros tratando este contaminante.

3.5. CONCLUSÃO

A utilização de resíduos industriais e agrícolas como suportes em biofiltros (borracha, bagaço de cana, casca de *Pinus* e composto) se justifica como medida mitigadora do impacto ambiental gerado por estes materiais, em consequência dos volumes gerados anualmente no país.

Todos os materiais, caracterizados através das diferentes análises, são adequados para utilização em biofiltros; contudo, particularidades devem ser consideradas, evitando problemas que diminuam a eficiência do processo.

Composto e o *Pinus* apresentaram umidade inicial adequada à biofiltração. A umidade inicial do bagaço de cana deve ser ajustada a valores entre 50-70%. A baixa umidade e pequena capacidade de absorção de água observada nos suportes inertes (borracha, cerâmica, vidro e plástico) indicam que há necessidade de constante umidificação destes suportes ou de misturá-los com materiais orgânicos, em função de problemas de secagem do leito.

A a_w de todos os suportes está adequada ao processo; contudo, pode-se esperar a predominância de fungos nos suportes inertes (0,973-0,986) e nos suportes orgânicos que desidrataram.

Foi observada a secagem dos leitos quando submetidos à vazão de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ durante uma semana, sem umidificação. Nas condições deste estudo a periodicidade de umidificação dos suportes ficou estabelecida em: semanal para composto, a cada 48 h para bagaço de cana, casca de *Pinus* e borracha e diária para anéis de plástico, de cerâmica e esferas de vidro.

O *Pinus* foi o suporte que apresentou pH mais baixo, seguido do bagaço de cana, podendo refletir na predominância de fungos nos filtros. O composto foi o material que apresentou pH mais adequado à biofiltração.

As dimensões das partículas dos suportes estão de acordo com os dados levantados na literatura.

A relação entre alta porosidade e a baixa densidade de bulco do filtro com anéis de plástico indica que a área para contato entre o contaminante e o biofilme será pequena. Aconteceram problemas operacionais decorrentes do baixo peso e da alta porosidade deste suporte.

A maior parte da perda de carga observada nos filtros foi decorrente da configuração do sistema. A perda de carga foi diretamente proporcional à velocidade superficial do gás, sendo influenciada principalmente pelo diâmetro das partículas e pelo espaço vazio dos filtros.

Entre os suportes houve pequena diferença na perda de carga experimental. Provavelmente isto se deve à baixa altura do filtro (0,2 m), às vazões aplicadas (80 a $240 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e à similaridade entre diferentes características dos suportes (tamanho das partículas, espaço vazio do filtro).

O composto foi o único suporte cuja correlação da perda de carga teórico-prática foi possível, possivelmente em virtude do menor espaço vazio do leito.

Os suportes inorgânicos, anéis de cerâmica e esferas de vidro, apresentaram baixa capacidade de adsorção de contaminantes, consequência da baixa umidade, ausência de matéria orgânica e pouca quantidade de grupos reativos na superfície do material.

A presença de matéria orgânica aumentou a adsorção de contaminantes nos suportes. A maior capacidade de retenção de umidade do bagaço de cana, em

relação ao *Pinus* e ao composto, favoreceu a dissolução/ adsorção do etanol neste material, e também dos componentes sobre os quais ele exerce o efeito de co-solvência.

A capacidade do composto em adsorver vapores de gasolinas A e C diferiu de maneira significativa. A maior capacidade de adsorção de gasolina C provavelmente deveu-se à solubilização do etanol e outros compostos influenciados pela co-solvência neste álcool.

A borracha de pneu granulada apresentou grande capacidade de adsorção de vapores de gasolina, não tendo sido verificada por MEV e pirólise, em 650°C por 35 min, nenhuma mudança significativa na estrutura do material.

O bagaço de cana, apesar de ter boa retenção de vapores de gasolina C na curva de saturação apresentou mudança de coloração, provavelmente decorrente de ataque de componentes da gasolina às fibras celulósicas.

Considerando os resultados de todas as análises composto, casca de *Pinus* e borracha granulada são os suportes mais adequados para aplicação em estudos futuros.

CAPÍTULO 4 - ISOLAMENTO DE MICRORGANISMOS DEGRADADORES DE VAPOR DE GASOLINA E INOCULAÇÃO NOS BIOFILTROS

4.1. INTRODUÇÃO

A biofiltração é um sistema biotecnológico e, portanto, baseia-se na capacidade dos microrganismos em transformar ou destruir os contaminantes gasosos, para manutenção de suas atividades metabólicas. Eles estão imobilizados no suporte, formando um biofilme, que é composto de células microbianas, polissacarídeos extracelulares e água. Neste ambiente os contaminantes são dissolvidos e biodegradados.

Quando o sistema trata COV os microrganismos predominantes nos biofiltros são heterotróficos, incluindo bactérias, fungos, protozoários e invertebrados (SOCCOL et al., 2003). A predominância entre os grupos depende do contaminante; contudo, é possível observar que a maioria consiste de bactérias e fungos (VAN GROENESTIJN e HESSELINK, 1993). Diferenças quanto ao tipo e ao número de microrganismos também ocorrem no leito, sendo verificada maior densidade no local de entrada do contaminante no filtro (SWANSON e LOHER, 1997).

Para promoverem a biofiltração em níveis adequados, materiais estéreis ou inertes precisam de inoculação, através da mistura com solo, composto, lodo de ETE ou microrganismos específicos. Lodos ativados são comumente usados, em virtude da variedade de microrganismos que apresentam (GROENESTIJN e HESSELINK, 1993; PÁCA, 1995; SWANSON e LOHER, 1997; SOCCOL et al., 2003; LANGOLF e KLEINHEINZ, 2006). Alguns suportes naturalmente têm grande quantidade e diversidade microbiana, podendo ser aplicados sem a necessidade de inoculação. A microbiota presente em materiais como composto, solo e turfa normalmente é apropriada ao processo, principalmente se gradualmente adaptada ao contaminante (PÁCA, 1995; SOCCOL et al., 2003).

Um *start up* mais rápido dos filtros é obtido com inoculação específica e intensa. A aclimação pode ser mais longa para misturas contendo substâncias de difícil degradação (SWANSON e LOHER, 1997).

A fixação dos microrganismos no suporte depende da estrutura microbiológica, da porosidade do material e das forças de ligação que se formam entre ambos (COHEN, 2001; SOCCOL et al., 2003). O biofilme não consiste em uma camada homogênea, sendo sua espessura influenciada por fatores como tipo e porosidade do suporte, concentração de contaminante e fornecimento de nutrientes. Pode variar de dezenas de micrômetros a mais de 1 cm, mas não existem métodos precisos para medi-lo (BHAT et al., 2006). A atividade microbiana aumenta com a espessura; entretanto, ultrapassado um limite, a difusão de nutrientes e oxigênio aos microrganismos começa a ser dificultada, atuando como um fator limitante ao processo (COHEN, 2001; SOCCOL et al., 2003; BHAT et al., 2006).

No início do funcionamento a baixa eficiência verificada pode estar associada a problemas operacionais, à inadequada inoculação ou à adaptação microbiana. Em experimentos laboratoriais nos quais esta resposta foi estudada a quantidade e a atividade do inóculo foram fatores significativos (ERGAS et al., 1995; KINNEY¹¹ et al., apud WRIGHT et al., 1997).

A inoculação dos cultivos líquidos nos suportes pode ser feita por recirculação (WEIGNER et al., 2001; ARRIAGA et al., 2006; LANGOLF e KLEINHEINZ, 2006), inundação (JIN, VEIGA e KENNES, 2006) ou crescimento direto no suporte (PARK e JUNG, 2006; MA, ZAHO e YANG, 2006).

Os biofiltros são sistemas abertos, nos quais o gás de entrada não é esterilizado. Estima-se que a predominância dos microrganismos de interesse seja consequência da concorrência pelos nutrientes (BOHN, 1993). Nos biofiltros é desejável que a população microbiana esteja na fase de crescimento estacionário, o que significa biomassa constante, mas não necessariamente com composição uniforme.

O foco prático da eficiência do processo de biofiltração muitas vezes deixa de lado a questão da identificação dos microrganismos responsáveis pelo processo, que viabilizaria a avaliação sistemática da ocorrência de diferentes vias metabólicas. PRENAFETTA-BOLDU, SUMMERBELL e DE HOOG (2006) perceberam que este enfoque prático, juntamente com a dificuldade inerente à

¹¹ KINNEY, K. A.; CHANG, D. P. Y.; SCHROEDER, E. D.; SCOW, K. M. Control of transient VOC loadings using a directional switching biofilter. In: **Proceedings of the 89th Annual Meeting and Exhibition, Air and Waste Management Association**, 1996

identificação microbiana resultou numa incompleta ou incorreta identificação de muitos isolados publicados na literatura.

A finalidade desta etapa da pesquisa foi proceder a inoculação dos suportes com microrganismos capazes de utilizar vapores de gasolina como fonte de carbono. O preparo do inóculo envolveu as etapas de coleta, definição do meio mineral de cultivo e escolha da forma de alimentação do contaminante.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1. AMOSTRA

4.2.1.1. Coleta

O local de coleta da amostra foi a caixa separadora de água e óleo de um posto de revenda de combustíveis, da região central de Curitiba (figura 27).

FIGURA 27 - ESQUEMA DE UM POSTO DE COMBUSTÍVEIS, MOSTRANDO EM DETALHE A CAIXA SEPARADORA



FONTE: www.texaco.com.br ; Acessado em 20 SET 2005

Os separadores de água e óleo recebem os efluentes provenientes da canalização de contenção do posto. São caixas subterrâneas com dois compartimentos, um de decantação da água e outro de flutuação dos óleos, divididos por uma parede intermediária aberta na parte inferior. Sua finalidade é conter eventuais vazamentos

provenientes do transbordamento dos tanques durante o abastecimento, não sendo projetados para receber esgoto sanitário, águas da chuva e águas da área de lavagem de carros (CETESB, 2006). Neste local a presença de combustíveis aumenta a probabilidade da presença de microrganismos tolerantes e/ou capazes de degradar gasolina.

A amostra foi coletada com frasco de boca larga esterilizado, contendo na base um peso de metal - selado em saco de polietileno de alta densidade (AWWA, 1995 - método 9060 B).

4.2.1.2. Quantificação Microbiana

A contagem dos microrganismos heterotróficos presentes na amostra foi feita inicialmente pela técnica de espalhamento em ágar batata dextrose (BDA) e *Plate Count Agar* (PCA) (AWWA, 1995 - método 9215C); contudo, as colônias apresentaram-se disformes, mucosas e espalhadas na placa, impossibilitando contagem, mesmo após 24 h. Optou-se, então, pela técnica de *pour-plate* (método 9215B da AWWA, 1995), com meios diferentes para bactérias e fungos:

- Bactérias - o cultivo foi feito em PCA adicionado de cicloheximidina (CARMO et al., 2003; QI, MOE e KINNEY, 2006). O meio tem a seguinte composição (g.L⁻¹): triptona 5, extrato de levedura 2,5, glicose 1, ágar 15 - pH 7- (AWWA, 1995 - método 9215 A/B) e cicloheximidina (15 mg.L⁻¹ esterilizada por filtração). O cultivo das placas foi feito por 48h a 30°C.

A cicloheximidina inibe a síntese protéica em células eucarióticas, atuando sobre a enzima peptidil transferase.

- Fungos - o cultivo foi feito em ágar rosa de bengala cloranfenicol (LAZARETTI et al., 2000; PÁCA et al., 2001). O meio tem a seguinte composição (g.L⁻¹): (peptona 5, glicose 10, potássio dihidrogeno fosfato 1, sulfato de magnésio 0,5, rosa de bengala 0,05, cloranfenicol, 0,1, ágar 15,5 e pH 7,2).

O cloranfenicol apresenta ação bacteriostática devido à inibição da transcrição, ou seja, da síntese protéica, ligando-se à subunidade 50S do

ribossomo de procariontes e, com isto, inibindo a formação das ligações peptídicas (TORTORA, FUNKE e CASE, 2000).

Rosa Bengala é um derivado tetraclorado e tetraiodado da fluoresceína sódica, cuja finalidade no meio de cultivo é evitar o crescimento disforme, mucóide e exagerado de fungos.

4.2.2. DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CULTIVO DO INÓCULO

Na definição das condições de cultivo do inóculo dois parâmetros foram avaliados simultaneamente: a forma de alimentação de vapores de gasolina e o meio de cultivo.

Os cultivos da amostra coletada no posto de revenda de combustíveis foram conduzidos em Erlenmeyer de 250 mL, contendo 45 mL de meio mineral. Os frascos inoculados foram mantidos em *shaker* a 100 rpm, durante 15 dias (360 h) a 30°C. Esta rotação foi definida para preservar o aparelho e a temperatura por refletir aquela do biofiltro.

Com o intuito de diminuir a disponibilidade de matéria orgânica vinda com a amostra, quatro repiques sucessivos foram conduzidos a cada 72 h (CUNHA e LEITE, 2000), com taxa de inoculação de 10%.

Considerando que o crescimento microbiano também pudesse ocorrer a partir da degradação da matéria orgânica proveniente da amostra, para cada meio mineral foi preparado um cultivo em branco, que não foi alimentado com gasolina, totalizando 18 frascos (9 frascos em duplicata). Ao final dos experimentos as duplicatas foram misturadas e homogeneizadas para as análises.

4.2.2.1. Meio Mineral

Três formulações minerais (tabela 11) foram avaliadas, sendo que os os vapores de gasolina C eram as únicas fontes de carbono.

O meio 1, foi adaptado de WEIGNER et al. (2001) acrescentando em 3 g.L⁻¹ a concentração de sulfato de amônio. Este meio, por sua vez, foi adaptado dos estudos de PÁCA e KOUTSKI (2000) e MAREK et al. (1999).

Originalmente o meio de CUNHA e LEITE (2000), meio 2, apresentava concentração de cloreto de sódio de 5 g.L⁻¹, diminuída neste estudo para 1 g.L⁻¹.

O meio Bushnell-Hass (meio 3) é comumente empregado em estudos de biodegradação de hidrocarbonetos (SHIM et al., 2006; LANGOLF e KLEINHEINZ, 2006).

As formulações apresentam nitratos e sulfatos, substâncias que, numa limitação de oxigênio, podem atuar como aceptores finais de elétrons.

TABELA 11 - FORMULAÇÕES DOS MEIOS MINERAIS AVALIADOS NO CULTIVO DO INÓCULO

	MEIO 1 *(g.L ⁻¹)	MEIO 2 *(g.L ⁻¹)	MEIO 3 *(g.L ⁻¹)
(NH ₄) ₂ SO ₄	5,0	1,0	3,82
NH ₄ H ₂ PO ₄		1,0	
K ₂ HPO ₄	4,3	1,0	1,95
KH ₂ PO ₄	3,4		
NH ₄ NO ₃			6,06
KNO ₃		3,0	
NaCl		1,0	
MgCl ₂ 6H ₂ O	0,34		0,57
MgSO ₄ 7H ₂ O		0,2	
CaSO ₄ 2H ₂ O			0,0825
10mL.L ⁻¹ solução de elementos traço			
CaCl ₂ 2H ₂ O	2,6		
NaSO ₄ 2H ₂ O	2,0		
MnCl ₂ 4H ₂ O	1,0		
FeSO ₄ 7H ₂ O	0,6		
pH	7,0	7,0	7,0

* meio 1 : adaptado de WEIGNER et al., 2001

meio 2: adaptado de CUNHA e LEITE, 2000

meio 3: meio BUSHNELL-HASS (URURAHY et al., 1998)

4.2.2.2. Alimentação do Contaminante

Os frascos contendo meio de cultivo foram fechados com rolhas de borracha contendo dois furos, um para entrada de contaminante e outro para o respiro, preenchido com algodão. Apesar das rolhas dificultarem a troca gasosa com o ambiente, esta foi a única maneira encontrada para manter o sistema firme durante a agitação do *shaker*, depois que a tentativa da utilização de tampões de algodão não se mostrou adequada.

Duas formas de alimentação dos vapores de gasolina C foram avaliadas - passiva e forçada:

4.2.2.2.1. Alimentação passiva

Frascos de 250 mL contendo 100 mL de gasolina C foram colocados no *shaker* e conectados aos inoculados (figura 28), para que os vapores de gasolina, formados, em função da temperatura e da agitação, alimentassem o cultivo. A cada repique a gasolina dos frascos também era substituída.

FIGURA 28 - FOTOGRAFIA DE CULTIVO COM ALIMENTAÇÃO PASSIVA DOS VAPORES DE GASOLINA



4.2.2.2.2. Alimentação forçada

Os vapores de gasolina alimentados por aeração forçada foram obtidos borbulhando ar ($60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) em 300 mL de Gas C colocada num frasco de 1 L, mantido na temperatura ambiente, conforme exemplificado na figura 29. Antes de passar pelo combustível, o ar era filtrado num filtro de membrana $0,45 \mu\text{m}$.

A vazão de ar foi controlada com uma válvula agulha e monitorada com rotômetro. Cada frasco recebia ar contaminado na vazão de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, sendo a distribuição controlada por medidor de filme de espuma e uniformizada por estrangulamento nas tubulações.

4.2.2.3. Análises

Ao final do procedimento o crescimento microbiano foi avaliado através da contagem em placas (conforme descrito em 4.2.1.2) e análise do peso seco.

As 9 amostras foram analisadas para fungos e bactérias em duplicata, totalizando 36 placas. Na tentativa de conseguir o número de colônias adequado à contagem em placas (30 - 300 colônias), para cada amostra foram preparadas quatro diluições, estimadas conforme contagem em câmara de Neubauer, totalizando 144 cultivos.

O peso seco foi determinado após centrifugação da amostra por 20 min, 5 mil rpm, com o descarte do sobrenadante e re-suspensão da amostra em água peptonada 0,1% (AWWA, 1995 - método 9050 C). Este procedimento foi repetido três vezes. Em seguida, os tubos foram colocados em estufa de secagem (105°C) até peso constante. O peso da biomassa foi determinado pela diferença do peso inicial do tubo seco nas mesmas condições.

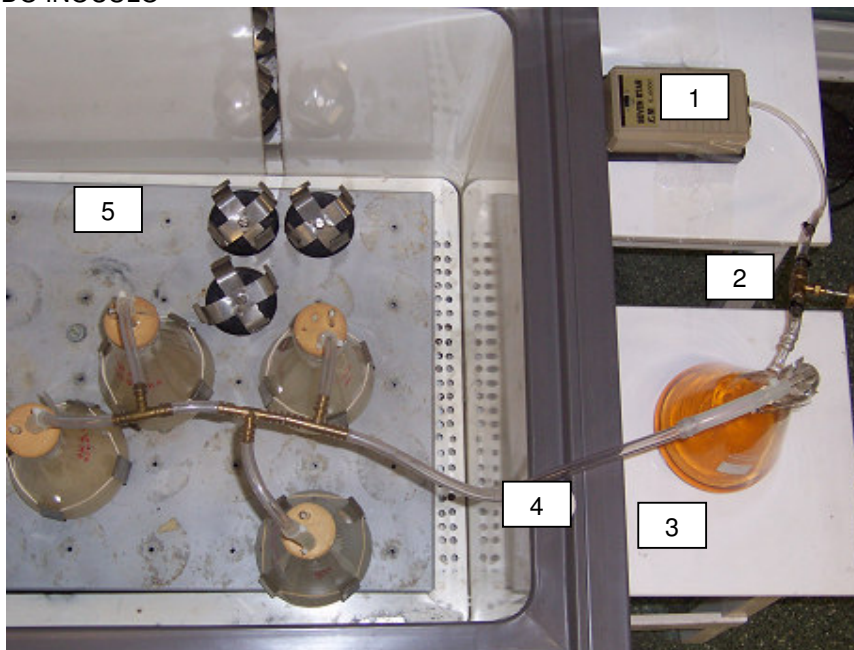
O pH dos meios foi determinado ao término do cultivo em *shaker*, usando fitas indicadoras de pH (0-14), para não correr o risco de contaminar o equipamento do laboratório.

4.2.3. CULTIVO DO INÓCULO

A partir da definição do meio de cultivo e da forma de alimentação dos vapores de gasolina, o inóculo foi mantido em frascos de 1 L, contendo 200 mL de meio, colocados em *shaker* a 100 rpm, 30°C, durante 42 dias (figura 27).

Durante este período, a cada 7 dias foi feita a troca da gasolina do frasco alimentador e repiques do cultivo, mantendo a taxa de inoculação de 10%. A vazão do ar foi ajustada para 40 mL.min⁻¹.frasco⁻¹. Como em biofiltros não se faz a filtração do ar de entrada, o filtro do ar não foi utilizado. Após 30 dias foi iniciado um escalonamento, para suprir a necessidade de inoculação dos reatores.

FIGURA 29 - FOTOGRAFIA DO SISTEMA DE CULTIVO COM AERAÇÃO FORÇADA, DURANTE O PREPARO DO INÓCULO



- 1: bomba de aeração;
2: válvula de controle da vazão;
3: evaporação do contaminante;
4: mangueira de distribuição;
5: shaker.

4.2.4. INOCULAÇÃO DOS FILTROS

Para impregnação dos suportes, duas alternativas foram empregadas: a recirculação do inóculo no suporte e a inundação das colunas, descritas a seguir:

4.2.4.1. Recirculação

Inicialmente a recirculação do inóculo nos suportes foi feita em estufa 30°C (figura 30); contudo, logo no início houve a formação de caminhos preferenciais, em virtude da configuração do distribuidor. Além disto, o risco da dispersão de microrganismos no laboratório fez com que esta prática fosse substituída pela inundação das colunas (figura 31).

FIGURA 30 - FOTOGRAFIA DO SISTEMA MONTADO PARA RECIRCULAÇÃO DO INÓCULO NOS SUPORTES



4.2.4.2. Inundação das Colunas

O inóculo foi homogeneizado e dividido em partes iguais. Na câmara de fluxo laminar as colunas foram inundadas com o cultivo durante 30 min (figura 29). Em seguida, o líquido era lentamente percolado e recolhido em frascos estéreis. Os filtros eram, então, colocados em estufa a 30°C por 2 h. Este procedimento foi repetido três vezes.

FIGURA 31 – FOTOGRAFIA DO PROCEDIMENTO DE INOCULAÇÃO DAS COLUNAS POR INUNDAÇÃO



4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A enumeração dos microrganismos viáveis é limitada por alguns fatores, sendo que condições de cultivo, composição do meio, problemas de dispersão e até mesmo a adsorção de microrganismos nas paredes das pipetas podem interferir no resultado. O resultado final reflete esta limitação, muitas vezes subestimando o número de microrganismos presentes, sendo importante, portanto, a padronização dos procedimentos.

4.3.1. QUANTIFICAÇÃO DOS MICRORGANISMOS NA AMOSTRA

A quantidade de microrganismos na amostra proveniente do posto de revenda era de $2,75 \cdot 10^4$ UFC.mL⁻¹, predominando bactérias (tabela 12).

TABELA 12 - RESULTADOS DA QUANTIFICAÇÃO MICROBIANA, DO PESO SECO E DO pH DOS MEIOS AO FINAL DO CULTIVO EM *SHAKER*

		Bactérias (UFC.mL ⁻¹)	Fungos (UFC.mL ⁻¹)	Total (UFC.mL ⁻¹)	Peso seco (mg.mL ⁻¹)	pH
AMOSTRA INICIAL		$2,67 \cdot 10^4$	$8,5 \cdot 10^2$	$2,75 \cdot 10^4$	nd	6
MEIO 1*	Branco	$1,3 \cdot 10^5$	$7,0 \cdot 10^3$	$1,37 \cdot 10^5$	$1,04 \pm 0,05$	6
	Alim. passiva	$2,0 \cdot 10^7$	$3,6 \cdot 10^6$	$2,90 \cdot 10^7$	$2,07 \pm 0,13$	5
	Alim. forçada	$4,9 \cdot 10^{11}$	$8,0 \cdot 10^{10}$	$5,70 \cdot 10^{11}$	$3,56 \pm 0,19$	4
MEIO 2*	Branco	$9,85 \cdot 10^4$	$<10^2$	$9,85 \cdot 10^4$	$0,29 \pm 0,1$	7
	Alim. passiva	$2,1 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^6$	$3,40 \cdot 10^6$	nd	5
	Alim. forçada	$5,5 \cdot 10^6$	$6,3 \cdot 10^6$	$1,18 \cdot 10^7$	$2,23 \pm 0,22$	5
MEIO 3*	Branco	$1,48 \cdot 10^5$	$<10^2$	$1,48 \cdot 10^5$	0,43	6
	Alim. passiva	$3,15 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^9$	$3,30 \cdot 10^{10}$	$3,05 \pm 0,13$	4
	Alim. forçada	$1,74 \cdot 10^7$	$<10^5$	$1,74 \cdot 10^7$	$2,40 \pm 0,30$	5

* meio 1: adaptado de WEIGNER et al., 2001

meio 2: adaptado de CUNHA e LEITE, 2000

meio 3: MEIO BUSHNELL HASS (URURAHY et al., 1998)

nd - não determinado

4.3.2. ESCOLHA DAS CONDIÇÕES DE CULTIVO

Erros analíticos aconteceram durante a contagem, impossibilitando o cálculo do desvio padrão:

- para algumas amostras, placas da duplicata foram perdidas, consequência do espalhamento que fez as colônias crescerem agrupadas na parede da placa;

- em outros casos, a faixa de diluição escolhida não foi suficiente para a contagem. Por isto, a tabela 12 apresenta alguns resultados como “inferior a uma determinada diluição”.

Considerando 45 mL de meio mineral em cada frasco de cultivo e a taxa de inoculação de 10% (5 mL) a inoculação a partir da amostra coletada no posto foi de $2,75 \cdot 10^3$ UFC.mL⁻¹.

Os resultados obtidos ao final do cultivos dos padrões (sem alimentação com gasolina) mostra que houve crescimento microbiano, provavelmente decorrente de matéria orgânica proveniente da amostra, apesar dos repiques, ou de aproveitamento de material celular. Apesar disto, a presença dos compostos orgânicos dos vapores da gasolina estimulou o desenvolvimento microbiano.

O total de microrganismos em todas as amostras refletiu a contagem de bactérias, em função da maior concentração destas. O pH dos meios parece ter acompanhado o crescimento microbiano, sendo mais baixo naqueles com maior crescimento.

Na determinação do peso seco foi percebido que a velocidade de centrifugação de 5 mil rpm não era suficiente para compactar a biomassa no fundo dos tubos, que acabava re-suspendendo durante o descarte do sobrenadante, acarretando erros analíticos, como a perda de uma das amostras. Considerando que, além disto, esta análise não reflete a presença de células viáveis no inóculo, nos estudos seguintes a determinação desta grandeza não foi feita.

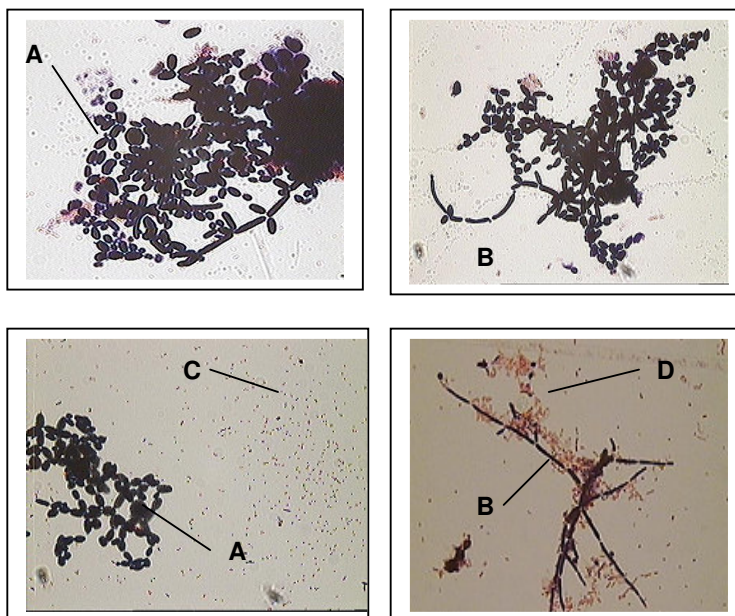
Na alimentação passiva dos vapores de gasolina a média de evaporação foi de $4,2 \pm 0,9$ mL.frasco⁻¹.dia⁻¹ e na aeração forçada de $5,7 \pm 1,7$ mL.frasco⁻¹.dia⁻¹. Não foi possível estabelecer uma correlação entre a quantidade de contaminante evaporado (tipo de alimentação) e o número de microrganismos.

Para o cultivo do inóculo optou-se pela condição que apresentou maior crescimento microbiano: alimentação forçada dos vapores e cultivo no meio adaptado de WEIGNER et al., 2001.

4.3.3. INOCULAÇÃO DOS SUPORTES

A observação em microscópio óptico, com aumento de mil vezes a partir da coloração de Gram do cultivo no momento da inoculação, indicou a presença de bacilos Gram -, cocos Gram +, leveduras grandes e ovais formando pseudo micélios e leveduras redondas pequenas (figura 32).

FIGURA 32 - FOTOGRAFIAS DE LÂMINAS FEITAS A PARTIR DO INÓCULO, COM COLORAÇÃO DE GRAM E AUMENTO DE 1000 VEZES EM MICROSCÓPIO ÓTICO



- A) leveduras ovais
- B) leveduras formando pseudo-micélios
- C) cocos Gram +
- D) bacilos Gram -

No momento da recirculação nos suportes o cultivo apresentava $6,2 \cdot 10^9$ UFC.mL⁻¹ e pH 5. Este resultado está de acordo com outros apresentados na literatura sobre o inóculo de biofiltros:

- WRIGHT et al. (1997) concluíram que para tratamento de vapores de gasolina utilizando biofiltros de composto o inóculo deve ser formado por uma cultura fresca, com concentração de 10^8 UFC.mL⁻¹;
- ARRIAGA et al. (2006) inocularam os filtros com *Fusarium solani* com uma solução com a concentração de $2 \cdot 10^7$ esporos.mL⁻¹;

- MA, ZAHO e YANG (2006), estudando a biofiltração de H_2S estimaram que a concentração inicial de *Thiobacillus denitrificans* nos filtros era de 4.10^8 UFC.g⁻¹ suporte.

Apesar do inóculo ter sido cultivado em meio mineral alimentado com vapores de gasolina por 42 dias, não é possível afirmar que todos os microrganismos sejam degradadores deste combustível, já que a verificação da atividade individual não foi feita. É provável que algumas cepas fossem tolerantes aos compostos dissolvidos no meio e/ou tenham se mantido no cultivo por cometabolismo ou, ainda, pela degradação de matéria orgânica proveniente da morte celular.

4.4. CONCLUSÃO

O cultivo de microrganismos a partir da amostra coletada no posto mostrou que, apesar da matéria orgânica presente, o crescimento foi estimulado pelos vapores da gasolina.

Para cultivo do inóculo foi escolhido o adaptado de WEIGNER et al. (2001) - Meio 1 - alimentado com vapores de gasolina por borbulhamento em frasco com combustível.

Ao final do cultivo por 42 dias o inóculo apresentou $6,2.10^9$ UFC.mL⁻¹, estando de acordo com dados levantados nas referências e grande diversidade microbiana.

Neste estudo a técnica de inoculação das colunas por inundação mostrou-se mais segura e permitiu maior uniformidade na dispersão dos microrganismos nos suportes.

CAPITULO 5 - MONTAGEM DO BIOFILTRO

5.1. INTRODUÇÃO

O projeto do biofiltro foi estabelecido a partir de levantamento bibliográfico e baseado na experiência dos orientadores deste trabalho em processos de FES, cujos parâmetros operacionais são similares aos da biofiltração (SOCCOL, 1994; RAIMBAULT, SOCCOL e CHUZEL, 1998; PANDEY et al., 2001; SOCCOL e VANDENBERGHE, 2003; SOCCOL et al., 2003; BELLON-MAUREL, ORLIAC e CHRISTEN, 2003; KLAPKOVÁ et al., 2006; GERRARD et al., 2006).

Ao final, optou-se pela configuração do fermentador sólido tipo Colunas de Raimbault, que foi adaptado às necessidades da pesquisa.

5.2. DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO

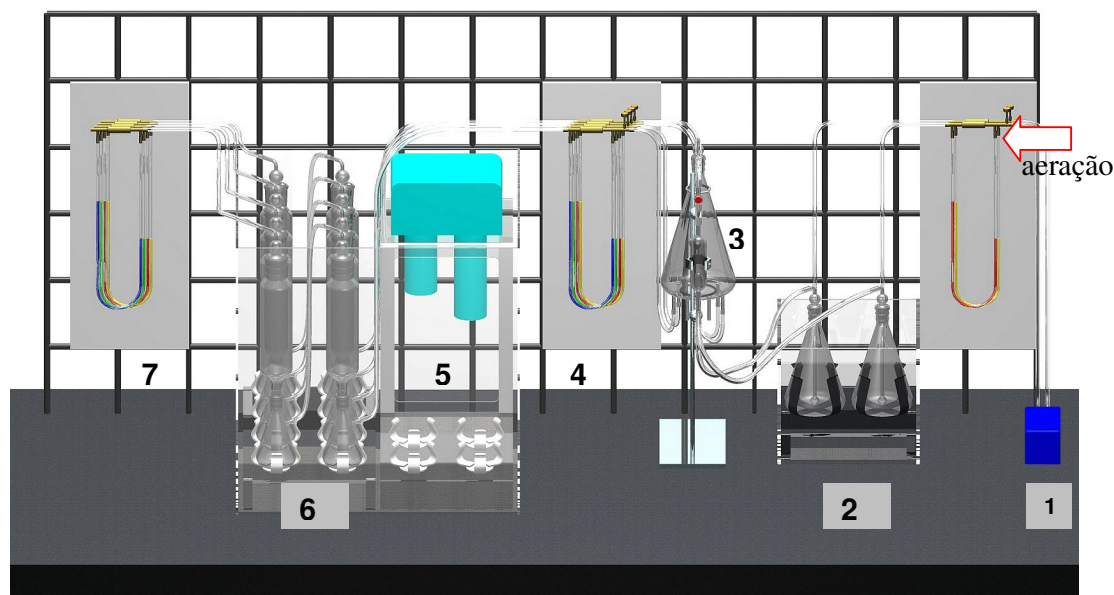
O equipamento de biofiltração envolveu a montagem de três sistemas: 1) de alimentação do contaminante, 2) de controles e 3) biofiltros.

As figuras 33 e 34 mostram uma fotografia e um esquema, respectivamente, do biofiltro montado no Laboratório de Processos Biotecnológicos, da UFPR.

FIGURA 33 - FOTOGRAFIA DO EQUIPAMENTO DE BIOFILTRAÇÃO



FIGURA 34 - ESQUEMA DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO, NESTE CASO AJUSTADO PARA FLUXO ASCENDENTE E COM DOIS FILTROS EM SÉRIE



- | | | |
|-----------------------------------|---------------------|-------------------------|
| 1- Compressor | 2- Banho-maria 30°C | 3-Distribuidor |
| 4- Controle da vazão | 5- Banho aquecido | 6- Colunas do biofiltro |
| 7- Controle da pressão do sistema | | |

5.2.1. SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DO CONTAMINANTE

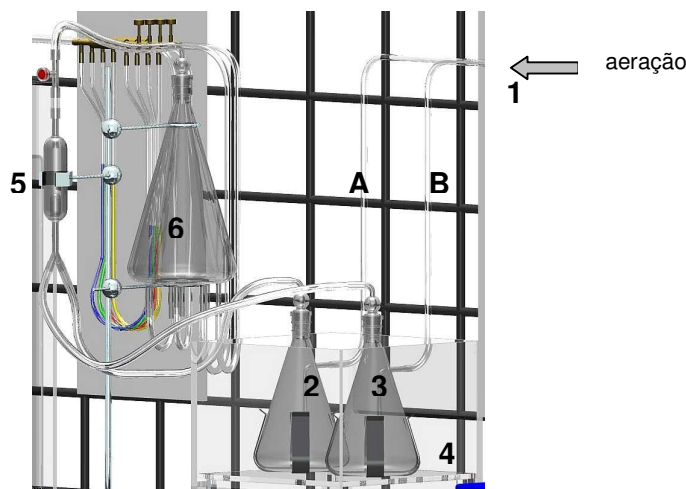
O ar era fornecido ao sistema através de duas entradas paralelas: uma para sua umidificação (figura 35-1A) e outra para arraste dos vapores de gasolina (figura 35-1B).

A entrada de ar umedecido promovia uma diminuição na concentração da alimentação dos vapores de gasolina. Os fluxos de ar úmido e de contaminantes eram alimentados a um frasco misturador (figura 35-5) e o gás, homogeneizado, entrava no distribuidor (figura 35-6), que alimentava os filtros.

Quando os fluxos de umidificação e de alimentação do poluente não são separados, parte do contaminante pode ficar diluído na água, contribuindo para a eficiência de remoção pela diminuição da carga do sistema (DEVINNY, DESHUSSES e WEBSTER¹², apud LANGOLF e KLEINHEINZ, 2006); contudo, o objetivo da biofiltração fica descaracterizado.

¹² DEVINNY, J. S.; DESHUSSES, M. A.; WEBSTER, T. S. **Biofiltration for Air Pollution Control**. CRC Press, Boca Raton, FL., 1999.

FIGURA 35 - SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DOS GASES



- 1- Linhas de entrada de ar para: a) para umidificação b) volatilização da gasolina
- 2- Frasco de umidificação do ar de entrada
- 3- Frasco de volatilização do contaminante
- 4- Banho com temperatura controlada
- 5- Misturador
- 6- Distribuidor.

Os frascos evaporador e umidificador foram mantidos em 30°C durante todo o experimento, num banho com temperatura controlada (figura 35-4). Do frasco misturador o ar contaminado era direcionado ao distribuidor, que alimentava todas as linhas com gás com a mesma concentração de contaminante.

5.2.1.1. Unidade de Alimentação do Ar

O ar era alimentado por um compressor de 0,5 HP, com tanque pulmão de 50 L. A pressão do ar de entrada e a retenção de particulados e de óleo eram controladas por um filtro regulador acoplado a outro coalescente.

Para umidificação do ar as técnicas mais usadas em biofiltros são:

- 1) borbulhamento em água (PÁCA e KOUTSKÝ, 2000; CHRISTEN et al., 2002; NAMKOONG, PARK e VANDERGHEYNST, 2004; MA, ZAHO e YANG, 2006; KLAPKOVÁ et al., 2006);
- 2) torres de umidificação (CERMÁKOVA et al., 2004; MORGAN-SAGASTUME e NOYOLA, 2006; LANGOLF e KLEINHEINZ, 2006; JIN, VEIGA e KENNES, 2006).

O ar foi umedecido pelo borbulhamento num frasco de 1 L, mantido em 30°C, contendo 800 mL de água deionizada, trocada semanalmente.

Segundo as temperaturas de bulbo seco (30,3°C) e úmido (30,3°C) e a análise dos dados em carta psicrométrica (FELDER e ROUSSEAU, 2005), considerando a pressão atmosférica em Curitiba de 700 mmHg (LEITÃO et al., 1990) a umidade do ar que alimentava o sistema era de 100%.

5.2.1.2. Unidade de Alimentação do Contaminante

A gasolina C foi adquirida num posto de revenda da região de Curitiba, conforme o andamento do estudo, e a gasolina A foi cedida pela REPAR - Refinaria Presidente Getúlio Vargas. No laboratório ambas eram armazenadas em frasco âmbar e local escuro, com temperatura amena.

Em estudos de biofiltração em escala de bancada três formas de alimentação do contaminante são aplicadas:

- 1) vaporização por borbulhamento de ar no contaminante (PÁCA e KOUTSKÝ, 2000; PÁCA et al., 2001; CHRISTEN et al., 2002; NAMKOONG, PARK e VANDERGHEYNST, 2004; CERMAKOVÁ et al., 2004; WU et al., 2006; SINGH, AGNIHOTRI e UPADHYAY, 2006; PARK e JUNG, 2006; JIN, VEIGA e KENNES, 2006; JANG, HIRAI e SHODA, 2006; ARRIAGA et al., 2006);
- 2) alimentação com bomba peristáltica (SHIM et al., 2006) ou tipo seringa (QI e MOE, 2006; LANGOLF e KLEINHEINZ, 2006; KLAPKOVÁ et al., 2006);
- 3) mistura padrão de gases (TACLA, SOCCOL e KASKANTIS NETO, 2004; BARONA et al., 2005; MORGAN-SAGASTUME e NOYOLA, 2006).

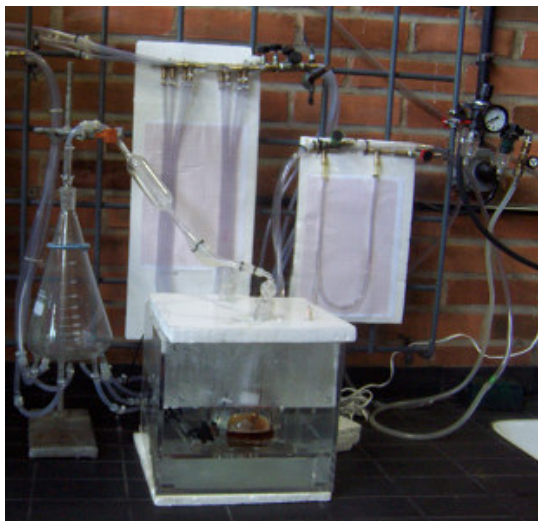
Duas formas de alimentação dos vapores de gasolina foram empregadas na pesquisa: borbulhamento de ar e gotejamento com uma bomba seringa.

O ar que arrastava os vapores para os filtros era fornecido por uma bomba de aquário, com vazão constante de 40 e 200 mL.min⁻¹ para as alimentações por borbulhamento e bomba seringa, respectivamente. Todo o restante do ar umedecido era fornecido pelo compressor.

5.2.1.2.1. Borbulhamento de ar na gasolina

Durante os dois primeiros estudos (120 dias) os vapores foram gerados por borbulhamento de ar num frasco contendo 200 mL de gasolina (figura 36).

FIGURA 36 – FOTOGRAFIA DA ALIMENTAÇÃO DE GASOLINA BORBULHANDO AR NO COMBUSTÍVEL



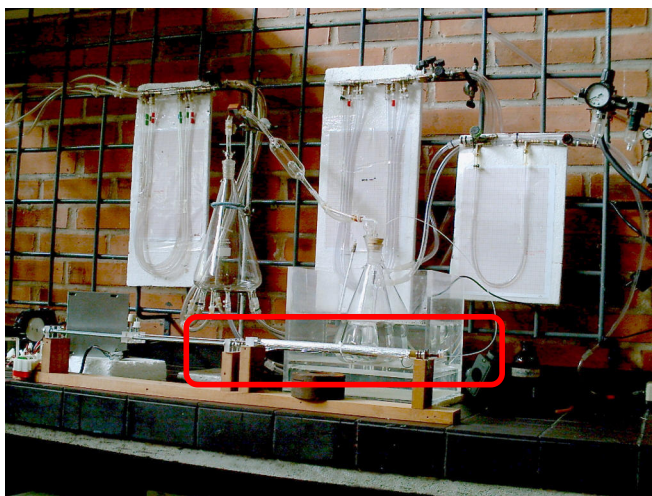
No decorrer dos experimentos, foi percebido que ocorria uma preferência de volatilização de compostos mais leves, ocasionando a diminuição na concentração dos contaminantes alimentados, com o aumento na quantidade de compostos mais pesados, deixando a alimentação bastante instável qualitativamente.

Contudo, o fator decisivo para a troca no tipo de alimentação foi a alta carga observada neste modo de fornecimento do contaminante, apesar das diferentes tentativas de controle (alterações no volume de gasolina, na vazão de ar e na temperatura do banho - dados não incluídos).

5.2.1.2.2. Bomba seringa

No último estudo (210 dias) a gasolina passou a ser gotejada num frasco evaporador através de uma bomba tipo seringa (figuras 37 e 38), cujo êmbolo era deslocado por um sistema acionado por temporizador e controlado por um *software*, ambos projetados e montados pelo Tecnólogo em Mecânica Daniel Vitorino.

FIGURA 37 – FOTOGRAFIA DA ALIMENTAÇÃO DE GASOLINA COM BOMBA TIPO SERINGA

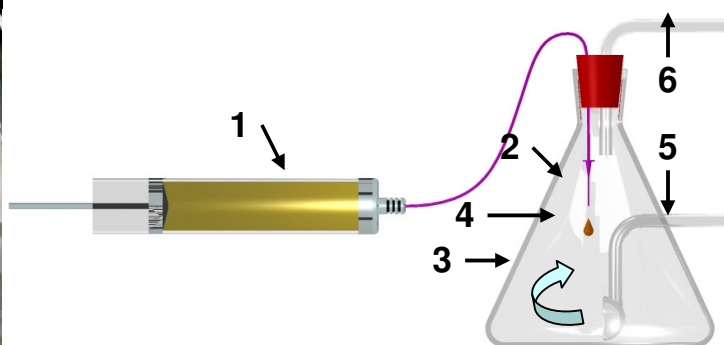


Na figura 38 é possível ver uma representação simplificada do sistema que fornece ao experimento uma atmosfera contaminada através da bomba seringa.

FIGURA 38 –SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO PELA BOMBA SERINGA



- 1) Seringa e tubulação de alimentação
- 3) Frasco evaporador
- 5) Entrada de ar ambiente



- 2) Agulha de inóx
- 4) Formação da gota
- 6) Saída de ar contaminado

A seringa (figura 38-1) fornece a gasolina, que chega até a agulha (2) através de uma mangueira fina de material resistente. O ar já contaminado (6) segue para o sistema de mistura, no qual se une à linha de ar de diluição.

O equipamento denominado “bomba seringa” é composto de conjunto injetor, conjunto motor e conjunto de controle, brevemente descritos a seguir:

Conjunto injetor (figura 37 e 38)

Conjunto composto por tubo de vidro, com diâmetro (\varnothing) interno médio de 12,3 mm, diâmetro externo médio de 16,0 mm, êmbolo e ponteira em aço inox liga AISI-304, haste do êmbolo em barra redonda \varnothing 1/8 in em aço inox AISI-308, anéis de vedação da ponteira tipo “O” em Nitrilo (BUNA N) referência PARKER® 2-011, vedação do êmbolo em borracha.

Conjunto motor (figura 39 A)

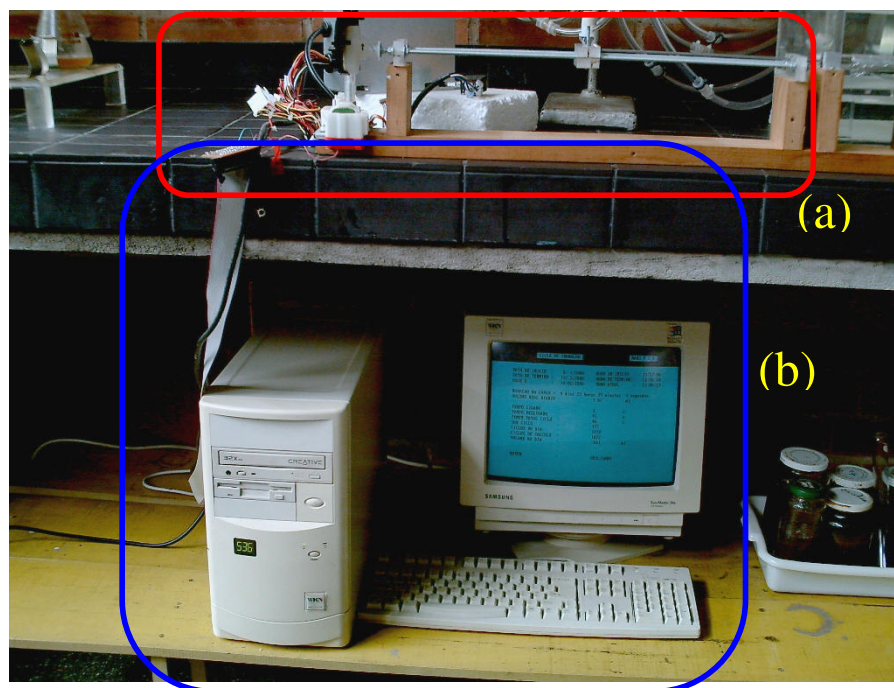
Conjunto composto de motor de corrente contínua DC-12V, acoplado a um sistema de redução por rosca e coroa sem fim, por sua vez acoplado a um sistema de redução por engrenagens helicoidais, acionando um fuso de \varnothing 5,0 mm o qual desloca um carro em acrílico apoiado em guias laterais. O carro é composto por duas metades usinadas e unidas por parafuso, neste carro existe uma cavidade para encaixe da haste do êmbolo da seringa.

Conjunto de controle (figura 39 B)

Conjunto formado por um computador rodando o sistema operacional MS-DOS® versão 6.22, cujo programa de controle foi elaborado em Q-Basic versão 1.1.; interface de controle composto de cabo paralelo para impressora e circuito de controle do motor. O circuito de controle do motor é constituído de placa de circuito, conector do cabo paralelo, opto-acoplador 4N25, transistor 2N2222 e LED, o circuito é alimentado por uma fonte chaveada Satellit Int® LC-400C de 400 W.

O programa de controle visa acionar o conjunto motor em intervalos de tempo calculados, fornecendo ao experimento um volume conhecido de contaminante na unidade de tempo estabelecida, com base nas constantes da seringa e no conjunto do fuso.

FIGURA 39 –BOMBA SERINGA: CONJUNTOS MOTOR E DE CONTROLE



A) Conjunto injetor e motor
B) Conjunto controle

5.2.2. SISTEMAS DE CONTROLE

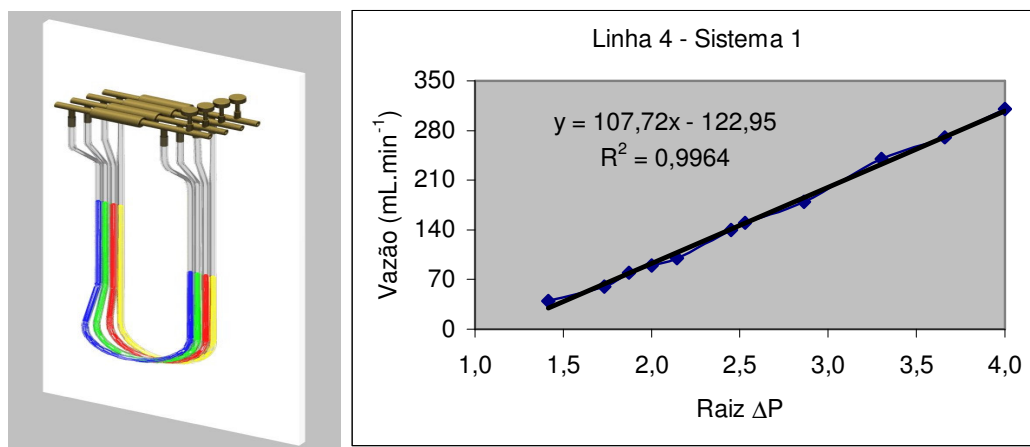
5.2.2.1. Controle da Vazão

O controle da vazão das oito linhas era feito por válvulas agulha (figura 40) e a medição por rotâmetro e pela observação da perda de carga em manômetros diferenciais. Estes manômetros, tubos em U preenchidos com água, medem a perda de carga (mmH_2O) causada por uma restrição do diâmetro da tubulação. Esta medição indireta da vazão baseia-se na equação de *Bernoulli* (SEARS, ZEMANKI e YOUNG, 1996; ROMA, 2003), aplicada em medidores de vazão de tubulações circulares, na qual a perda de carga (ΔP) e a vazão (Q) estão relacionadas, conforme a equação 7.

$$Q = \text{cte. RAIZ } \Delta P \quad (7)$$

A dedução da equação consta no anexo 1.

FIGURA 40 - SISTEMA DE CONTROLE DA VAZÃO DE ENTRADA DOS FILTROS E GRÁFICO DE UMA DAS LINHAS DO FILTRO, MOSTRANDO A RELAÇÃO ENTRE VAZÃO E PERDA DE CARGA



O controle da vazão pelo acompanhamento da perda de carga do ar de entrada possibilita uma avaliação do sistema *on-line*, rápida e visual, evitando o uso constante do rotâmetro; contudo, pelo menos uma vez por semana a relação vazão/perda de carga era conferida com rotâmetro.

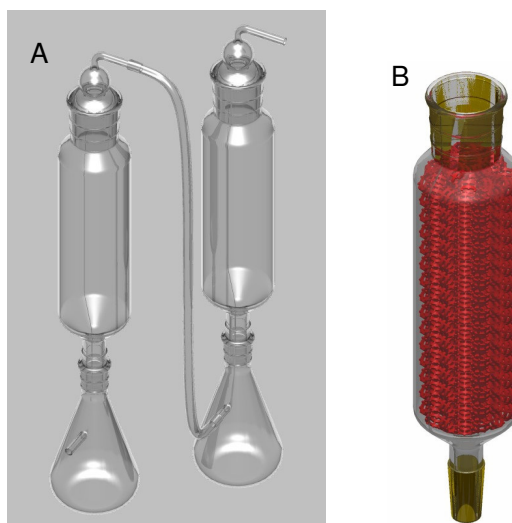
5.2.2.2. Controle da Perda de Carga dos Filtros

O acompanhamento da perda de carga dos filtros (mmH₂O) foi feito com manômetros diferenciais preenchidos com água (figura 34-7), conectados à tubulação de saída dos filtros no momento da medição.

5.2.3. BIOFILTROS

O sistema foi idealizado de forma que os filtros pudessem ser dispostos em série ou em paralelo, com fluxo de ar ascendente ou descendente. As colunas (figuras 41 e 42) são de vidro, com 6,6 cm de diâmetro interno, 20 cm de altura de leito e volume de 680 mL. Para manutenção da temperatura os filtros ficam imersos num banho aquecido em 30°C, sustentados por frascos coletores de percolado.

FIGURA 41 - DETALHE DAS COLUNAS DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO



A: Em série
B: Detalhe interno, mostrando o suporte

FIGURA 42 – FOTOGRAFIA DA UNIDADE DE BIOFILTRAÇÃO



O fato do sistema estar mergulhado num banho aquecido permitiu, também, o controle de vazamentos. A temperatura era mantida por um aquecedor que promovia manutenção da temperatura do banho e agitação da água.

As dimensões dos biofiltros foram determinadas em função do tempo de residência requerido para atingir adequada eficiência de remoção dos contaminantes e da vazão volumétrica do gás a ser tratado (LUO e LINDSEY, 2006).

A tabela 13 mostra as dimensões de alguns biofiltros em escala de bancada.

TABELA 13 - DIMENSÕES DE BIOFILTROS EM ESCALA DE BANCADA

REFERÊNCIA	DIMENSÕES: Ø / H (cm)	MATERIAL	CONTAMINANTE TRATADO
ESTE TRABALHO	6,6 / 20 ou 40 Dividido em seções de 20 cm	Vidro	Gasolina
NAMKOONG, PARK e VANDERGHEYNST (2003)	5 / 100 Dividido em 4 seções de 25 cm	Vidro	Gasolina
CERMAKOVÁ et al., 2006	18,5 / 66 Dividido em 3 seções de 22 cm	Vidro	Etanol, tolueno e hexano
MORGAN-SAGASTUME e NOYOLA, 2006	10 / 120 Dividido em 5 seções de 20 cm	PVC	H ₂ S
MA, ZAHO e YANG, 2006	8 / 30	Vidro	H ₂ S
KLAPKOVÁ et al., 2006	5 / 50	Vidro	Tolueno e xileno
WU et al., 2006	5 / 17	Polimetil metacrilato	Xileno
SINGH, AGNIHOTRI e UPADHYAY, 2006	15 / 70 Dividido em 3 seções, com 26, 23 e 21 cm	Vidro	Tolueno
QI e MOE, 2006	9.9 / 120 Dividido em 4 seções, uma de 20 cm e as outras de 25 cm	Vidro	Mistura de solvente
PARK e JUNG, 2006	11 / 90 Dividido em 5 seções de 18 cm	Vidro	Tolueno
JIN, VEIGA e KENNES, 2006	7,5 / 50 Dividido em seções de 25 cm.		Alfa- pineno
JANG, HIRAI e SHODA, 2006	5 / 37	Vidro	Estireno

Ø diâmetro interno
H altura do leito

A maioria dos biofiltros em escala de bancada têm altura inferior a 1,2 m, dividida em seções com altura de leito de até 25 cm, com o intuito de manter a perda de carga dos biofiltros dentro de um limite máximo de 10 cm coluna de H₂O (IRANPOUR et al., 2005).

5.3. DISCUSSÃO

Nesta seção serão abordados os problemas encontrados no decorrer dos estudos, decorrentes do *design* do equipamento.

5.3.1. DIFICULDADES NA OBTENÇÃO CONTROLADA DE ATMOSFERA CONTAMINADA

Na apresentação dos resultados dos experimentos de biofiltração de gasolina (capítulo 7) é possível observar a dificuldade em manter uma alimentação estável de vapores de gasolina ao sistema. Estas dificuldades estão relacionadas tanto às características do contaminante quanto aos sistemas para seu fornecimento.

Outras pesquisas de biofiltração de gasolina também apresentaram problemas no controle desta variável (WRIGHT et al., 1997; ORTIZ et al., 1998; NAMKOONG, PARK e VANDERGHEYNST, 2003)

A gasolina é formada por diferentes compostos, sendo que, na temperatura de operação deste trabalho (30°C), sempre houve um residual que não evaporou.

Quando o sistema foi alimentado por borbulhamento, percebeu-se que no decorrer do estudo ocorria uma diminuição (desejável) na carga de alimentação; contudo, também havia o aumento de compostos mais pesados. Este método mostrou-se impróprio, principalmente por fornecer uma concentração extremamente elevada de contaminante ao sistema (acima de 11 g.m^{-3}), além de impossibilitar o controle do volume evaporado.

Por sua vez, as limitações do fornecimento de contaminante pela bomba seringa estavam relacionadas ao equipamento, cujas folgas causavam oscilações na alimentação, e ao volume oscilante das gotas, que resultaram em ajustes e trocas no decorrer do processo, até que fosse encontrada uma agulha cujo volume fosse adequado e o material fosse resistente à gasolina.

Assim, houve uma somatória de fatores que impediu um fornecimento estável de contaminante no decorrer dos experimentos.

Normalmente, em estudos de bancada busca-se simular um sistema real da forma mais próxima possível, neste caso, o tratamento de vapores de gasolina recolhidos de postos ou áreas contaminadas em processo de remediação. O estudo

em escala piloto de WRIGHT et al. (1997), tratando vapores de gasolina extraídos de sistema SVE, mostrou que na prática também ocorre grande oscilação na concentração de contaminante, neste caso de 0,4 a 1,9 g.m⁻³.

As oscilações observadas na concentração dos contaminantes refletem situações reais; contudo, altas cargas devem ser evitadas, por tornarem mais difícil a análise dos dados e a manutenção da performance do equipamento, ainda mais considerando ser este o primeiro experimento na área.

A adoção da alimentação dos contaminantes através da bomba seringa permitiu maior controle da carga de alimentação, trazendo melhoria significativa na eficiência de remoção do sistema (capítulo 7).

5.3.2. DIFICULDADES NA UMIDIFICAÇÃO DO AR DE ENTRADA E PROBLEMAS DE PERDA DE CARGA

Na saída do umidificador o ar apresentava UR de 100% e temperatura de 30,3°C, como já reportado. Contudo, na entrada das colunas este valor diminuía para 85%, aproximadamente, e sua temperatura refletia à do ambiente. Volumes de condensado no misturador, no distribuidor e nas tubulações indicavam que estava ocorrendo a diminuição da umidade do ar de entrada, confirmada pelas análises.

Esta perda de umidade do ar foi consequência da configuração do sistema e da sua manutenção em temperatura ambiente (misturador, distribuidor e tubulações), que ocasionavam perda de carga do gás.

No capítulo 3 ficou comprovada que a maior perda de carga observada no sistema era resultado da conformação do equipamento. Portanto, para trabalhos futuros é necessária sua re-configuração.

Além disto, seria interessante a permanência de todo o equipamento num ambiente com temperatura controlada. Esta alternativa evitaria o uso de banhos para aquecimento e as condensações decorrentes da oscilação da temperatura ambiente e, também, facilitaria a umidificação dos leitos e o recolhimento dos percolados.

5.4. CONCLUSÃO

Apesar das dificuldades encontradas, a configuração do equipamento mostrou-se apropriada para estudos de biofiltração, permitindo, inclusive, variações quanto ao tipo de fluxo e ao número de filtros, ajustados em série ou paralelo.

As dimensões dos filtros (diâmetro e altura) mostraram-se de acordo com os equipamentos usados por outros pesquisadores.

O sistema de alimentação com a bomba seringa foi o mais adequado, permitindo o estudo com menores cargas de contaminante.

A umidificação do ar de entrada por borbulhamento em água foi condizente com as necessidades do estudo; entretanto, ajustes em relação à perda de carga na unidade de alimentação e à manutenção da temperatura do equipamento são necessários para garantir o fornecimento de ar úmido aos biofiltros.

O sistema de controle da vazão pelo acompanhamento da perda de carga mostrou-se prático e eficiente, evitando o constante uso do rotâmetro e possibilitando a rápida correção de problemas de vazamentos ou de distribuição não homogênea de ar entre os filtros.

CAPÍTULO 6 - DETALHAMENTO DA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA E CÁLCULOS USADOS NA AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE BIOFILTROS

6.1. INTRODUÇÃO

A avaliação da eficiência do processo de biofiltração está baseada nas análises de degradação dos hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH- *total petroleum hydrocarbons*), conduzidas por cromatografia gás-sólido. Conseqüentemente, a confiabilidade nestes resultados é imprescindível para validação dos dados.

Este capítulo aborda o equipamento e os procedimentos envolvidos na análise cromatográfica, além dos resultados das curvas de calibração das gasolinas A e C e da comparação dos perfis cromatográficos das amostras. Também são apresentados os cálculos utilizados para avaliação do desempenho dos biofiltros.

6.2. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Durante a pesquisa a amostragem do gás, na entrada e na saída dos filtros, era feita com seringa específica para gases, considerando sempre o volume de 200 µL. Em seguida a amostra era injetada no cromatógrafo.

6.2.1. EQUIPAMENTO

As detecções dos TPH foram conduzidas utilizando um cromatógrafo a gás (CG) da marca Shimadzu, modelo CG 17^A, com detector de ionização de chama (FID - *flame ionization detector*). O equipamento foi equipado com coluna capilar da marca Hewlett-Packard, modelo HP – 5 (*Crosslinked 5% ME Siloxane*), de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e filme com 0,25 µm de espessura.

Segundo o fabricante da coluna, a incorporação de 5% de grupos fenílicos no polímero dimetil-polisiloxano promove melhor seletividade para compostos aromáticos, tendo como principais aplicações as análises de vapores de gasolina, entre outras.

Este mesmo modelo foi usado por ČERMÁKOVÁ et al. (2004) no estudo da biofiltração de uma mistura de tolueno, etanol e hexano

De maneira simplificada, a amostra percola a coluna do CG e, em virtude da afinidade com a fase estacionária, é separada em moléculas orgânicas. As moléculas saem da coluna através do FID, por uma chama de hidrogênio/ar, gerando íons que são recolhidos num eletrodo, produzindo um sinal elétrico. A corrente gerada é proporcional aos íons formados, sendo dependente da concentração de hidrocarbonetos na amostra.

6.2.2. CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Como já reportado, a destilação da gasolina automotiva ocorre entre 30 e 200°C. Diferentes condições operacionais foram avaliadas, objetivando a melhor separação dos picos nos cromatogramas e a otimização do tempo da análise. Os dados apresentados a seguir referem-se à condição escolhida.

O gás carreador, nitrogênio, foi usado com vazão de 1,47 mL.min⁻¹, sendo o fluxo total de gases de 7 mL.min⁻¹.

As temperaturas do detector e do injetor foram de 300 e 225°C, respectivamente. O forno foi programado com a seguinte rampa de temperatura: inicial de 30°C, mantida por 5 min; elevação de 2°C.min⁻¹ até atingir 40°C; elevação de 25°C.min⁻¹ até atingir 225°C, mantida por 2 min; elevação de 25°C.min⁻¹ até atingir 250°C, mantida por 2 min. Nessa condição o tempo de análise era de 22,4 min.

Após ter comparado a resolução dos cromatogramas nos modos com e sem *split*. O *split* é um divisor da amostra, localizado entre o injetor e a coluna, usado sobretudo em colunas capilares para reduzir o volume da amostra que entra na coluna. Foi aplicado o *split* de 1:2 que, segundo o fabricante do equipamento, é interessante para colunas de diâmetro interno igual ou inferior a 0,32 mm.

Alguns parâmetros relacionados à sensibilidade de detecção do equipamento devem ser ajustados pelo operador, entre eles a espessura e a inclinação dos picos. Com estes ajustes promove-se a exclusão de ruídos da linha de base do resultado das análises.

A inclinação do pico é usada para estabelecer o limite mínimo de percepção absoluta, identificando picos e separando ruídos. Equivale à tangente do ângulo de inclinação, sendo que a detecção de um pico ocorre quando o gradiente excede o valor estabelecido e termina quando o valor observado fica abaixo do especificado. Este parâmetro varia de 0 a $4 \cdot 10^{11} \mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, sendo $500 \mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ o de uso mais comum em colunas capilares. Quanto maior for o valor da inclinação menor é a sensibilidade da detecção; contudo, quando muito baixo, ruídos podem ser confundidos com picos. O teste automático do equipamento estabeleceu valores entre 576 e $972 \mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ para as amostras, tendo sido escolhido a menor inclinação.

A espessura dos picos é o parâmetro mais importante no processamento do cromatograma. É recomendado que seja estabelecido o valor da metade da espessura do mais fino pico de interesse, variando para colunas capilares entre 0,04 e 200 s; contudo, somente em casos específicos este parâmetro deve ser inferior a 1 s, como, por exemplo, em concentrações muito baixas do composto analisado. A espessura mínima escolhida foi de 1 s.

6.2.3. CURVA DE CALIBRAÇÃO

As curvas de calibração para gasolinas A e C foram constituídas utilizando frasco específico para amostragem e quantificação de gases (figura 43). Este recipiente, de vidro borosilicato, tem volume calibrado em 500 mL. As extremidades foram mantidas fechadas e a gasolina (líquida) foi adicionada com uso de seringa, através do septo de silicone do frasco.

FIGURA 43 - FRASCO AMOSTRADOR DE GASES, UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO



Durante o estabelecimento das curvas todo o conjunto (gasolina, frasco e seringas) foi mantido em estufa a 30°C. Cada amostra tinha a temperatura equalizada por 40 min antes de ser injetada no CG. Foi tolerado um desvio de 10% entre as áreas das duplicatas de cada concentração, formando os valores apresentados nas tabelas 14 e 15.

6.2.3.1. Gasolina C

A Gasolina C foi adquirida no decorrer do trabalho num posto da região de Curitiba. Segundo a ANP (2005), a densidade da gasolina com concentração de álcool de 22% varia entre 0,735 e 0,765 g.cm⁻³, tendo sido adotado o valor de 0,75 g.cm⁻³ para os cálculos.

Os dados da curva de calibração da Gasolina C estão indicados na tabela 14, sendo as áreas 1, 2 e 3 as repetições (duplicatas/triplicatas).

TABELA 14 - DADOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA C

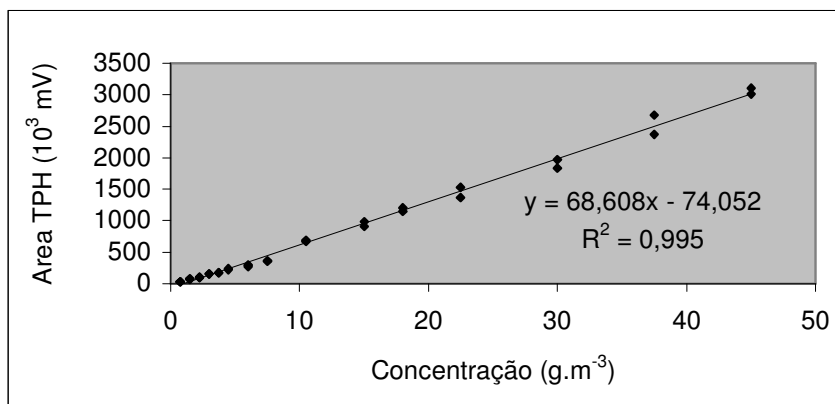
Concentração g.m ⁻³	Área (10 ³ mV)					Número de picos
	Área 1	Área 2	Área 3	Área Média	Desvio padrão	
0,75	29,19	27,37	26,38	27,65	1,43	11
1,50	72,50	63,42	nd	67,96	6,42	20
2,25	98,93	97,97	105,79	100,90	4,26	29
3,00	154,92	148,48	nd	151,70	4,55	35
3,75	168,11	169,96	nd	169,04	1,31	39
4,50	243,50	219,44	nd	231,47	17,01	43
6,0	294,61	282,92	268,18	281,90	13,25	44
7,5	350,82	366,59	nd	358,70	11,15	59
10,5	665,19	685,91	nd	675,55	14,66	67
15	982,44	910,97	nd	946,70	50,53	93
18	1.208,12	1.150,22	nd	1.179,17	40,94	93
22,5	1.366,76	1.533,78	nd	1.450,27	118,10	108
30	1.972,39	1.840,32	nd	1.906,35	93,39	116
37,5	2.678,76	2.572,41	nd	2.625,59	75,20	125
45	3.111,98	3.012,04	nd	3.062,01	70,67	127
75	3.706,16	3.361,07	3.442,73	3.503,32	180,35	153
150	5.927,38	6.138,54	nd	6.032,96	149,31	157
225	8.897,15	7.725,32	nd	8.311,23	828,61	153
300	9.910,08	9.770,22	nd	9.840,15	98,90	143
450	12.866,85	11.923,72	nd	12.395,28	666,90	147
600	15.136,67	14.870,53	nd	15.003,60	188,19	121
750	17.155,96	17.674,76	nd	17.415,36	366,85	125

nd - triplicata não determinada

Durante as análises foi observado o aumento do número de picos nos cromatogramas, proporcional à concentração de gasolina (tabelas 14 e 15). Este fato provavelmente está relacionado à sensibilidade do cromatógrafo, que reconhece os picos somente após uma determinada concentração ser atingida (segundo a inclinação e espessura dos picos discutida anteriormente). A sensibilidade deve ser estabelecida pelo operador; entretanto, as alterações não corrigiam esta distorção, porque qualquer mudança se refletia em todos os resultados.

O gráfico mostrado na figura 44 relaciona todos os dados indicados na tabela 14.

FIGURA 44 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA C COM TODOS OS DADOS ANALISADOS



Para maior precisão dos cálculos estes mesmos dados foram divididos segundo faixas de concentrações dos vapores de gasolina no ar (figuras 45 a 47).

As equações mostradas na figura 45 foram aplicadas nos cálculos com áreas até 400 mil mV, sendo que a equação cuja linha de tendência foi forçada a passar pelo zero foi usada para valores inferiores a 100 mil mV.

FIGURA 45 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE GASOLINA C PARA CONCENTRAÇÕES ATÉ 7g.m⁻³

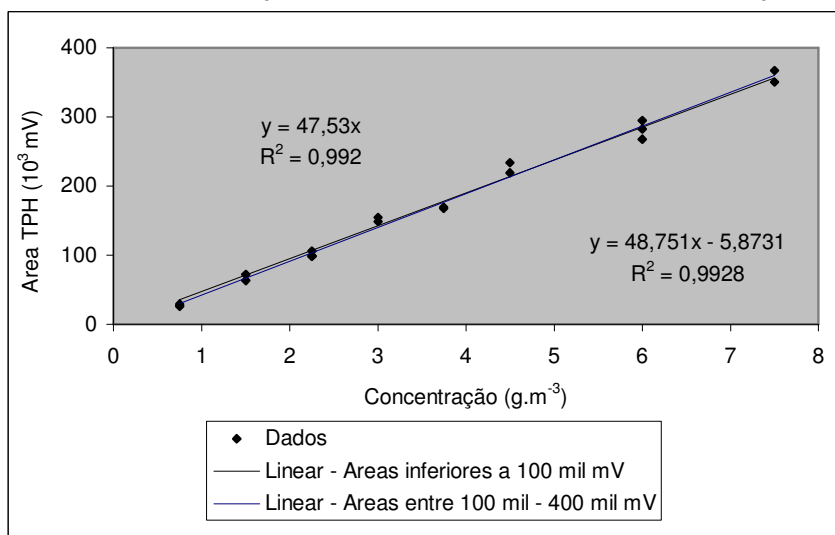


FIGURA 46 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA C PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 2 E 11g.m⁻³

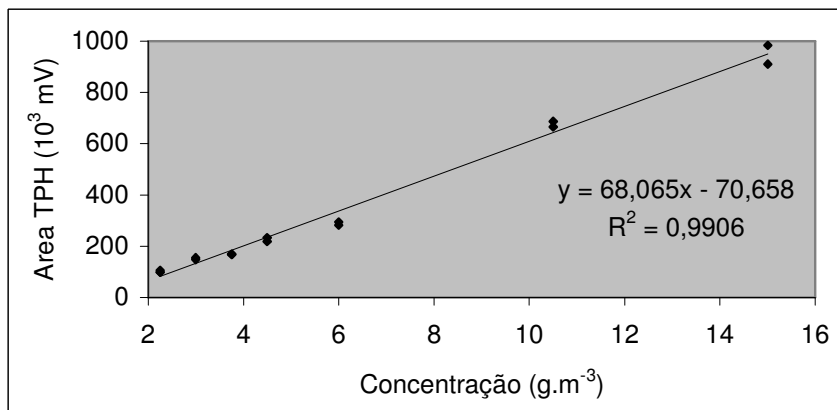
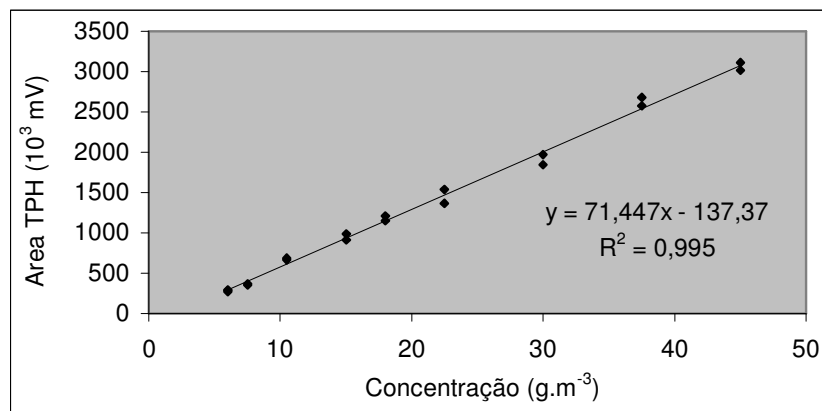


FIGURA 47 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA C PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 6 E 45 g.m⁻³



6.2.3.2. Gasolina A

Segundo a ANP (2005) a Gasolina A possui densidade variando de 0,720 a 0,758 g.cm⁻³, tendo sido adotado para os cálculos o valor de 0,736 g.cm⁻³.

A tabela 15 apresenta os valores obtidos durante o estabelecimento da curva de calibração, representados nos gráficos das figuras 46 a 49.

TABELA 15- CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA A

Concentração g.m ⁻³	Área (10 ³ mV)					Número de picos
	Área 1	Área 2	Área 3	Área Média	Desvio padrão	
0,29	11,687	13,923	12,079	12,563	1,19	9
0,59	39,877	38,698	39,181	39,252	0,59	12
0,88	55,742	58,706	54,414	56,287	2,20	17
1,18	66,479	72,314	68,594	69,129	2,95	20
1,47	87,656	84,862	85,171	85,896	1,53	25
1,77	108,806	99,387	nd	104,097	6,66	30
2,06	112,618	117,567	111,275	113,820	3,50	31
2,36	144,902	140,297	nd	142,600	3,26	34
2,65	166,275	166,373	nd	166,324	0,07	37
2,94	188,164	189,809	180,896	186,290	4,74	36
3,24	190,144	181,827	nd	185,986	5,88	41
3,53	224,413	207,335	nd	215,874	12,08	42
3,83	227,764	238,443	nd	233,104	7,55	41
4,71	280,887	285,616	nd	283,252	3,34	45
5,30	318,674	328,511	nd	323,593	6,96	48
5,89	353,339	370,492	nd	361,916	12,13	53
7,36	459,339	471,214	nd	465,227	8,40	52
8,83	525,768	560,287	nd	543,028	24,41	53
10,30	663,224	642,678	nd	652,951	14,53	55

nd - não determinada

A figura 48 relaciona todos os dados da tabela 15. Como feito para a gasolina C, estes dados foram divididos em faixas de concentração, indicadas nas figuras 49 a 51.

FIGURA 48 - CURVA PADRÃO GASOLINA A

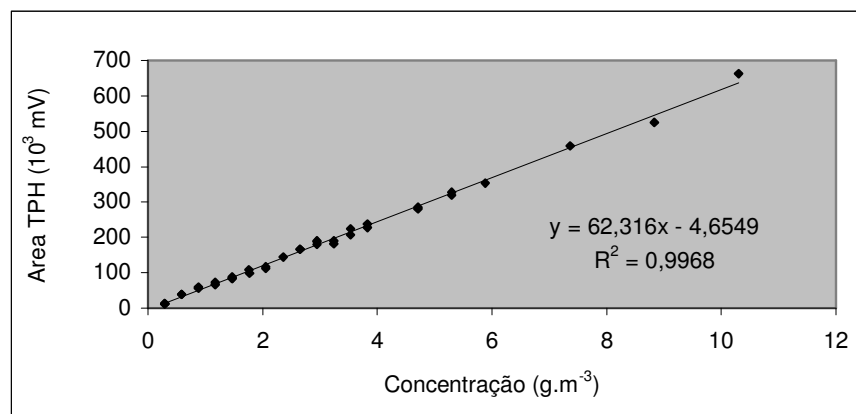


FIGURA 49 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA A PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 0 E 2 g.m^{-3}

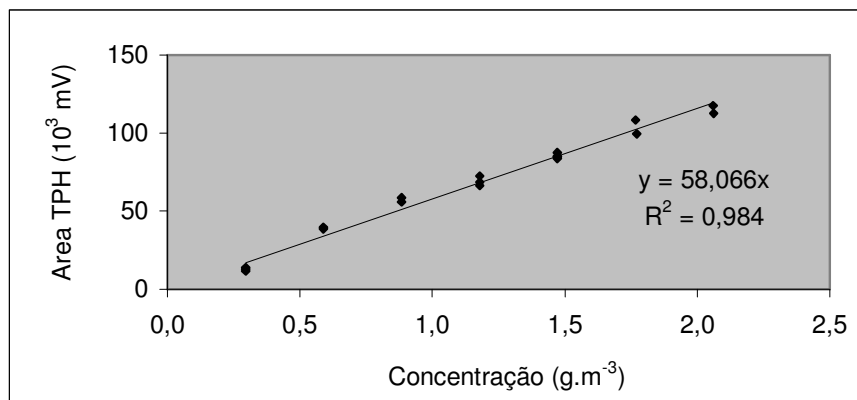


FIGURA 50 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE GASOLINA A PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 2 E 6 g.m^{-3}

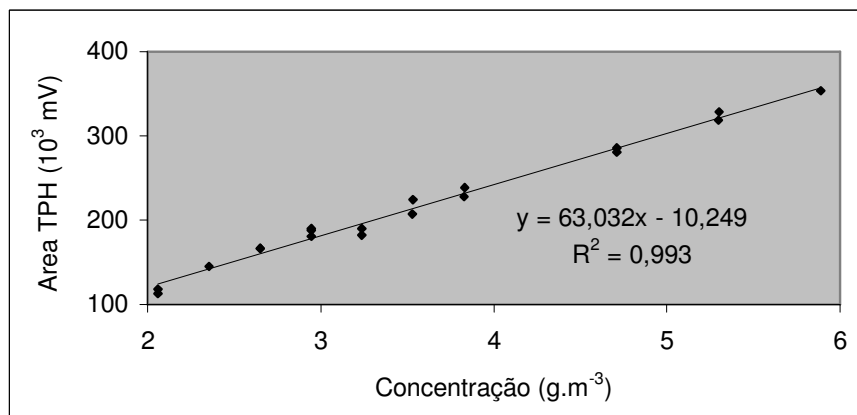
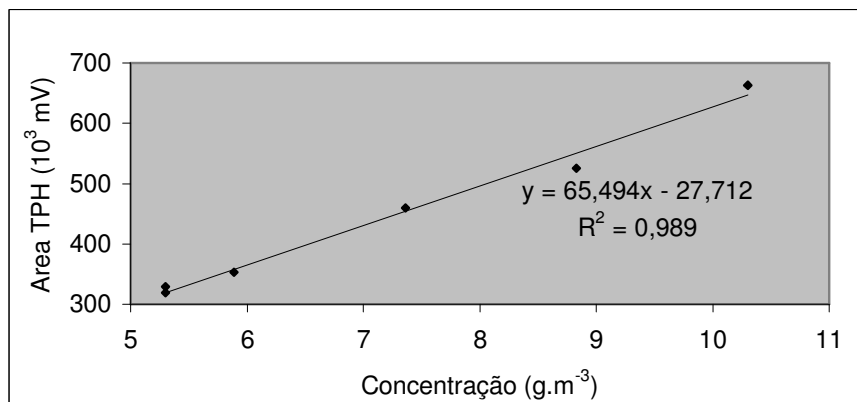


FIGURA 51 - CURVA DE CALIBRAÇÃO GASOLINA A PARA VALORES ENTRE 5 E 11 g.m^{-3}



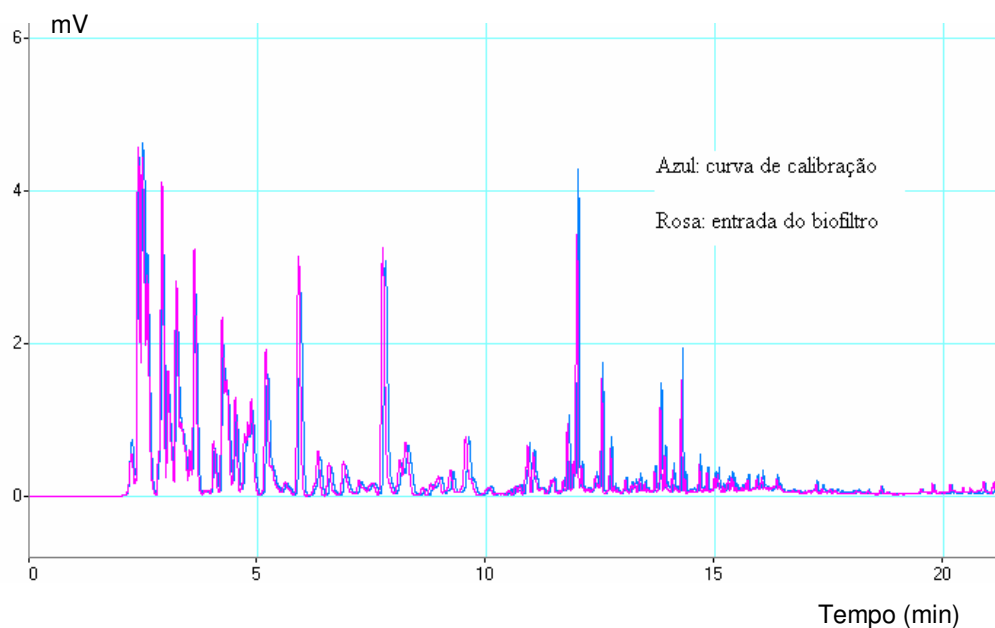
6.2.4. PERFIS CROMATOGRÁFICOS DAS GASOLINAS A E C

As curvas de calibração estabelecidas só teriam validade se os seus perfis cromatográficos fossem semelhantes àqueles observados na entrada dos vapores de gasolina nos biofiltros. Este questionamento originou as comparações apresentadas neste item.

6.2.4.1. Comparação dos Perfis na Curva de Calibração e na Entrada do Biofiltro

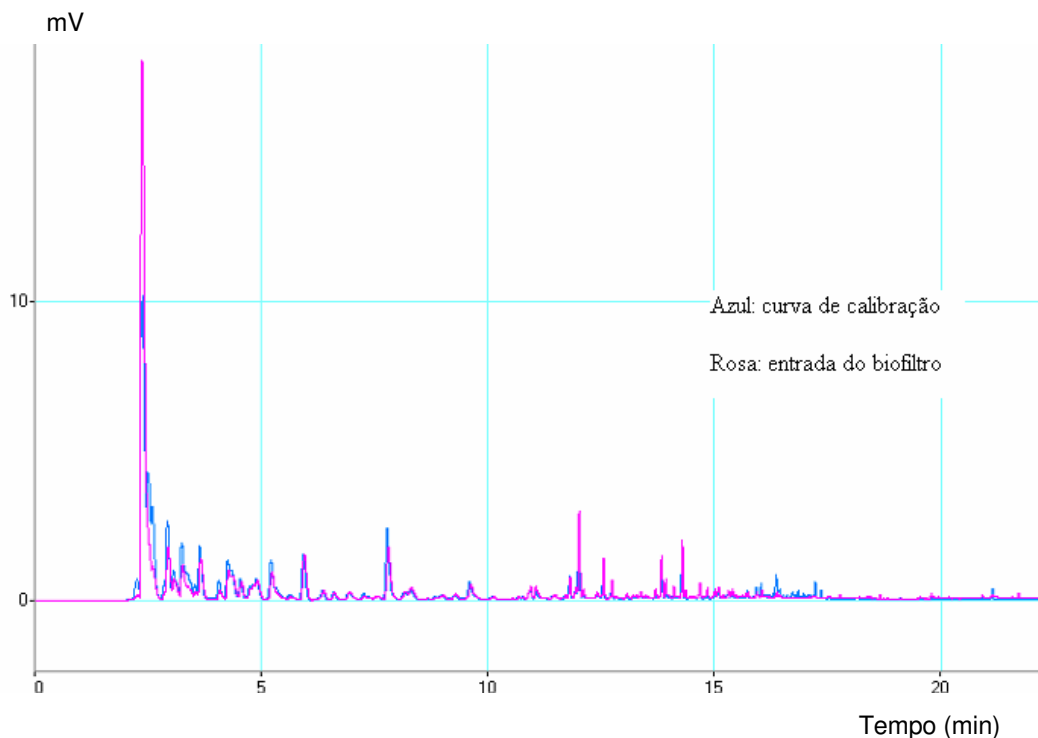
As figuras 52 e 53 comparam os cromatogramas das gasolinas A e C, respectivamente, na determinação das curvas padrão e na entrada do biofiltro.

FIGURA 52 - PERFIS CROMATOGRÁFICOS DA GASOLINA A NA CURVA DE CALIBRAÇÃO (ÁREA 281 MIL mV) E NA ENTRADA DO BIOFILTRO (ÁREA 264 MIL mV)



Os perfis cromatográficos da gasolina A mostraram-se similares, indicando que os dados da curva de calibração refletiam os operacionais.

FIGURA 53 - PERFIS CROMATOGRÁFICOS DA GASOLINA C NA CURVA DE CALIBRAÇÃO (ÁREA 259 MIL mV) E NA ENTRADA DO BIOFILTRO (ÁREA 245 MIL mV)



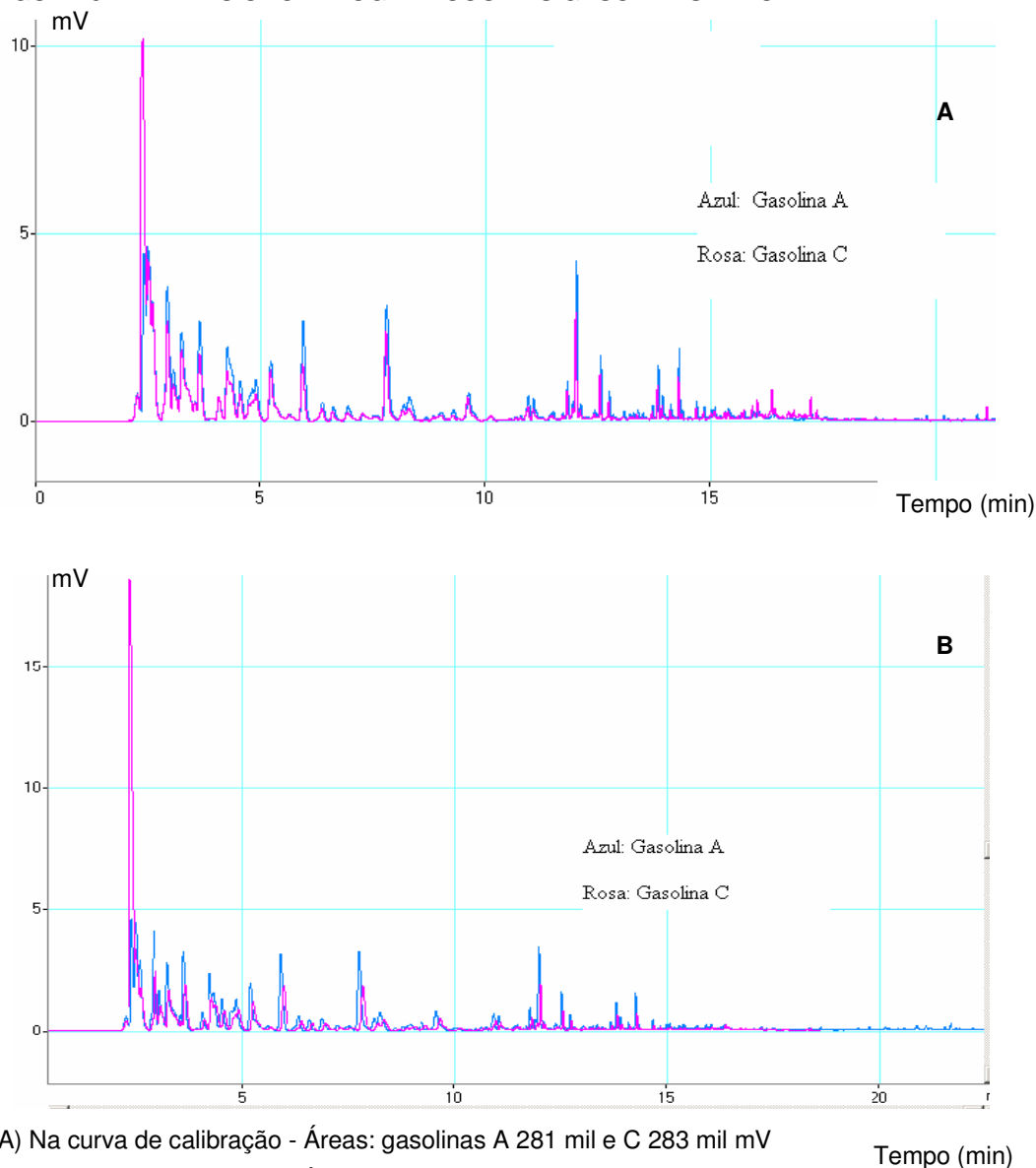
Para a gasolina C houve diferença em relação à área dos compostos com tempo de retenção próximos de 2,3 e 13,5 min. No primeiro, a maior concentração observada na entrada do biofiltro provavelmente é devido à aeração na alimentação do contaminante, que arrasta os compostos.

A curva de calibração da gasolina C reflete qualitativamente o perfil obtido na entrada do biofiltro, ou seja, as substâncias detectadas nos dois casos são as mesmas. O que variou entre as amostras foram as concentrações individuais dos compostos. Esta diferença deve ser considerada na interpretação e discussão dos dados; no entanto, a eficiência da biodegradação é expressa em redução de TPH, importando a redução do conjunto e não a degradação de substâncias isoladas.

6.2.4.2. Comparação dos Perfis das Gasolinas A e C

A figura 54 compara os cromatogramas das gasolinas no estabelecimento da curva de calibração e na entrada do biofiltro.

FIGURA 54 - PERFIS CROMATOGRÁFICOS DAS GASOLINAS A E C



(A) Na curva de calibração - Áreas: gasolinas A 281 mil e C 283 mil mV

(B) Na entrada do biofiltro - Áreas: gasolinas A 264 mil e C 258 mil mV

Tempo (min)

Esta comparação dos perfis confirma que há maior presença de compostos de menor peso molecular na gasolina C. A diferença na área do pico com tempo de retenção de aproximadamente 2,3 min deve-se à presença de etanol; entretanto, outros compostos apresentam este mesmo tempo de retenção.

Segundo a ANP (2005) os limites máximos de hidrocarbonetos aromáticos nas gasolinas A e C são de 51,3 e 40%(v), respectivamente, e os limites de oleofínicos são de 25,7 e 20% (v), diferenças que podem ser observadas na comparação dos perfis cromatográficos na curva padrão.

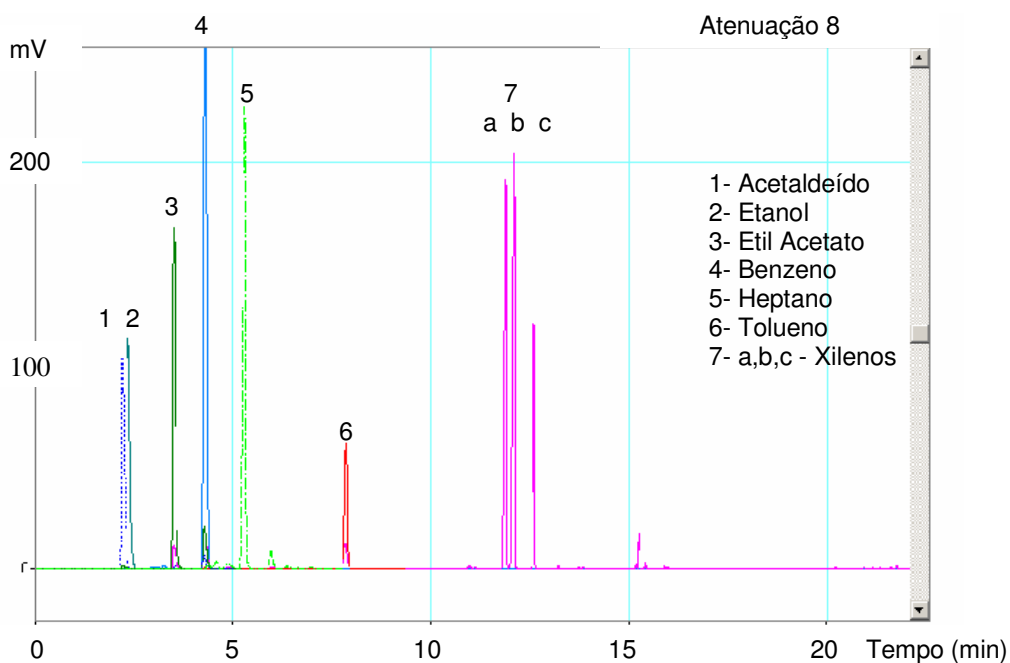
6.2.5. TEMPO DE RETENÇÃO DE PADRÕES

Na tentativa de identificar algumas substâncias nos cromatogramas, a fase gasosa (*head space*) de padrões analíticos foi injetada em triplicata no CG, nas condições descritas (tabela 16 e figura 55). Como não eram padrões cromatográficos, foram observados picos secundários, com áreas insignificantes se comparadas às das substâncias de interesse.

TABELA 16 - TEMPOS DE RETENÇÃO DE DIFERENTES PADRÕES ANALÍTICOS

PADRÃO	MASSA MOLAR	TEMPO DE RETENÇÃO(min)	DESVIO PADRÃO (s)
Acetaldeído	44,05	2,189	0,54
Etanol	46,07	2,331	0,66
Etil acetato	88,12	3,594	1,08
Benzeno	78,12	4,274	0,12
Heptano	100,21	5,198	0,78
Tolueno	92,13	7,815	0,44
Xileno	106,2	11,850 + 12,109 + 12,571	0,90

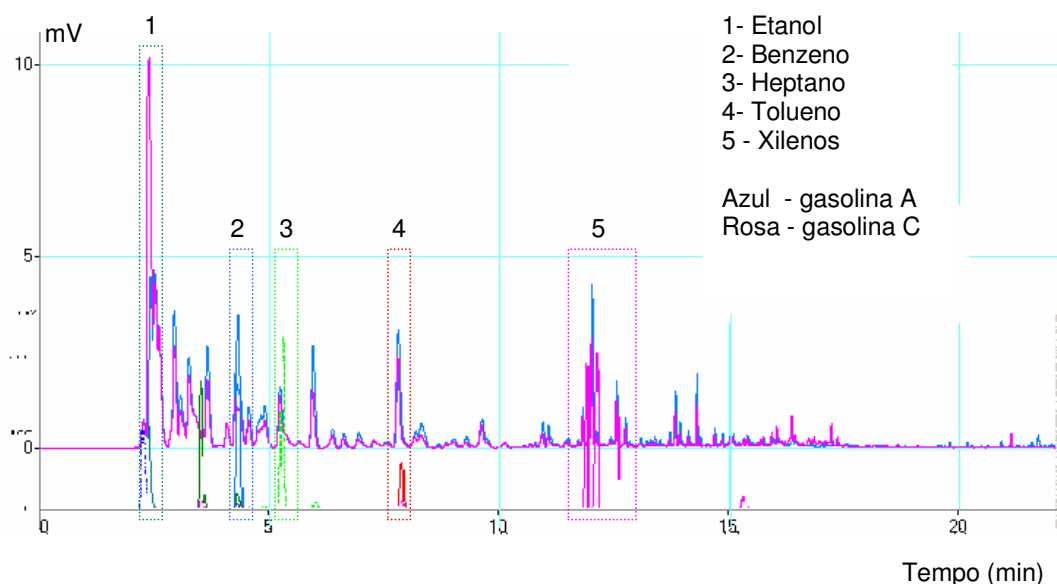
FIGURA 55 - CROMATOGRAMA DE SUBSTÂNCIAS CONSIDERADAS PADRÕES



A coluna utilizada no estudo é polar, tendo sido possível verificar que a eluição dos compostos aconteceu em função da massa molar e da presença de anéis aromáticos na estrutura (tabela 16).

Sobrepondo os cromatogramas das figuras 54-A e 55 obteve-se a figura 56.

FIGURA 56 - COMPARAÇÃO DOS CROMATOGRAMAS DOS PADRÕES E DAS GASOLINAS A E C NA ENTRADA DO BIOFILTRO



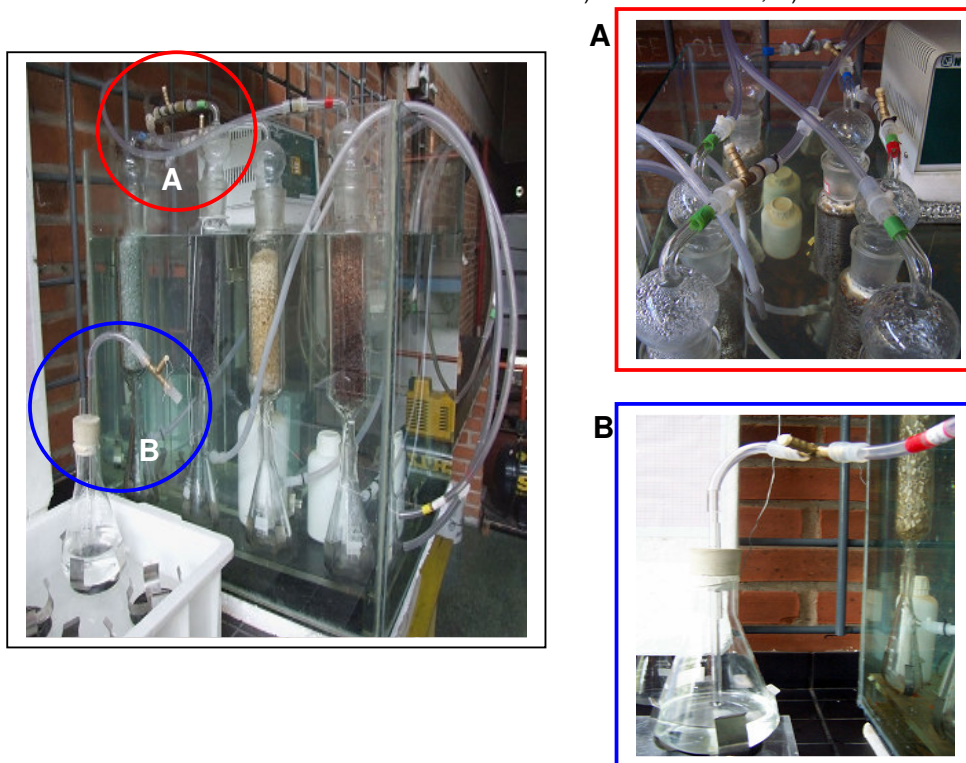
Percebe-se que alguns padrões têm tempo de retenção semelhante aos picos que aparecem nos vapores de gasolina: etanol, benzeno, heptano, tolueno e xilenos; contudo, não é possível afirmar que as substâncias sejam as mesmas. Para isto seria necessário a análise com espectrofotômetro de massa (MS – *mass spectrometer*) acoplado ao CG (CG-MS).

Nenhum pico com o tempo de retenção do etil acetato foi observado. Sua presença só era esperada na degradação do etanol nos filtros, indicando sua esterificação em presença de ácido acético.

6.2.6. AMOSTRAGEM DOS VAPORES DE GASOLINA NO BIOFILTRO

Amostradores com septos de silicone foram acoplados logo na entrada e na saída dos biofiltros (figura 57 - A e B), para determinação da concentração de TPH no ar sem incorrer em erros decorrentes da condensação dos vapores no sistema.

FIGURA 57 - AMOSTRADORES NOS FILTROS: A) NA ENTRADA, B) NA SAÍDA



A amostra era coletada com seringa específica para gases e injetada no CG-FID (QI e MOE, 2006; SHIM et al., 2006; PARK e JUNG, 2006; JANG, HIRAI e SHODA, 2006).

6.3. CÁLCULOS UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE BIOFILTROS

6.3.1. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO

A eficiência de remoção dos vapores de gasolina do ar (ER) é calculada por:

$$ER = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 \quad (8)$$

Em que ER (%), C_{in} e C_{out} são as concentrações de TPH na entrada e na saída do filtro, respectivamente (g.m^{-3}).

6.3.2. CAPACIDADE DE ELIMINAÇÃO

A capacidade de eliminação (EC - *elimination capacity*) é a medida da remoção do contaminante por unidade de volume do leito por unidade de tempo, calculada segundo:

$$EC = \frac{Q (C_{in} - C_{out})}{V} \quad (9)$$

Em que EC ($\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$), Q é a vazão de gás ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$), C_{in} e C_{out} são as concentrações de TPH na entrada e na saída do filtro, respectivamente (g.m^{-3}), e V é o volume do biofiltro (m^3).

6.3.3. TEMPO DE RETENÇÃO COM LEITO VAZIO

O tempo de retenção do gás no filtro com leito vazio (EBRT- *empty bed retention time*) é uma medida relativa do tempo de residência do contaminante. O valor real é maior do que o EBRT, em virtude da adsorção e dissolução do contaminante no suporte e no biofilme, sendo diretamente proporcional ao EBRT.

O EBRT teórico é calculado por:

$$EBRT = \frac{V}{Q} \quad (10)$$

Em que EBRT (min), V é o volume do biofiltro (m^3) e Q é a vazão do gás ($\text{m}^3.\text{min}^{-1}$).

O cálculo do tempo de residência real pode ser estimado como teórico dividido pelo espaço vazio disponível ao fluxo do gás; no entanto, esta porosidade nem sempre é conhecida e tende a mudar com o desenvolvimento do biofilme e com a compactação do leito.

Como a vazão específica é igual à a vazão do gás (Q - $\text{m}^3.\text{min}^{-1}$) dividida pelo volume do biofiltro (V - m^3), pode-se dizer que o tempo de residência do contaminante no filtro é igual ao inverso da vazão específica.

6.3.4. ALIMENTAÇÃO SUPERFICIAL DE GÁS

A alimentação superficial de gás (SL - *surface loading*) é a medida da carga volumétrica do gás no filtro. Limites máximos devem ser controlados em função da secagem do leito. Este parâmetro é calculado por:

$$SL = \frac{Q}{A} \quad (11)$$

Em que SL ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$), Q é a vazão do gás ($\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) e A é a área da seção transversal do reator (m^2).

6.3.5. CARGA ORGÂNICA

A carga orgânica (OL- *organic loading ou mass loading*) é a carga de contaminante que entra no filtro, sendo calculada segundo:

$$OL = \frac{C_{in} \cdot Q}{V} = \frac{C_{in}}{EBRT} \quad (12)$$

Em que OL ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$), C_{in} é a concentração de TPH na entrada no filtro ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), Q é a vazão do gás ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), V é o volume do reator (m^3) e EBRT é o tempo de retenção do contaminante no filtro (h)

6.3.6. PERDA DE CARGA

No transcorrer dos experimentos a perda de carga foi determinada em manômetro diferencial de tubo em U preenchido com água, sendo o resultado expresso em mmH_2O .

CAPÍTULO 7 - EXPERIMENTOS DE BIOFILTRAÇÃO DE VAPORES DE GASOLINA

7.1. INTRODUÇÃO

O objetivo desta etapa da pesquisa foi acompanhar a biofiltração de gasolina nos diferentes suportes, caracterizados no capítulo 3.

O estudo foi dividido em três experimentos: os dois primeiros com duração de 60 dias, cada, e o último de 210 dias.

No primeiro, a biofiltração foi avaliada em duplicata em filtros com casca de *Pinus*, anéis de cerâmica e anéis de plástico, inoculados com microrganismos isolados em laboratório.

No segundo, ER das colunas foi avaliada empregando: casca de *Pinus*, anéis de cerâmica, esferas de vidro, borracha de pneu granulada e composto inoculados e também composto sem inoculação.

No terceiro experimento, a biofiltração das gasolinas A e C foi comparada em dois suportes, um orgânico (composto) e outro inerte (pneu).

Durante os estudos não foram feitas análises do "branco", sendo que a saturação dos materiais foi estimada considerando os dados da adsorção de vapores de gasolina nos suportes.

7.2. PRIMEIRO EXPERIMENTO

7.2.1. MATERIAIS E MÉTODO

7.2.1.1. Suportes

Os suportes escolhidos foram: casca de *Pinus*, anéis de cerâmica e anéis de PET, preparados conforme descrito no capítulo 3 (item 3.3.1). Os filtros foram preenchidos com os suportes umedecidos e esterilizados (1,1 atm por 20 min), segundo densidade de bulco específica.

7.2.1.2. Inóculo

O inóculo, proveniente do estudo apresentado no capítulo 4 (descrito nos itens 4.2.3 e 4.2.4), apresentava $6,2 \cdot 10^9$ UFC.mL⁻¹ e pH 5,0.

7.2.1.3. Dados Operacionais

O equipamento, descrito no capítulo 5, foi usado com duas unidades de 0,68 L, operadas em paralelo.

A periodicidade de umidificação dos leitos ocorreu conforme indicado na tabela 9 (capítulo 3 - item 3.4.2). Este procedimento foi feito pela adição de solução nutriente mineral e pela recirculação do percolado, alternadamente (WRIGHT et al., 1997).

O ar foi alimentado nas colunas de modo descendente (SEED e CORSI, 1996), na vazão de 60 mL.min⁻¹, resultando num tempo de residência (EBRT) de 11 min 20 s e numa carga superficial de gás de 18 L.m⁻².min⁻¹.

Os vapores de gasolina foram alimentados ao sistema por borbulhamento de ar num frasco contendo o combustível (capítulo 5 - item 5.2.1.2.1), o que fez com que a entrada média dos hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) fosse de 11,3 g.m⁻³.

7.2.1.4. Acompanhamento do Processo

O monitoramento do desempenho operacional foi feito por: análise cromatográfica, perda de carga, pH e o cálculo da ER, descritos no capítulo 6.

Entre os dias 13 e 25 também foi feito o acompanhamento da atividade de água dos filtros, conforme descrito no capítulo 3 (item 3.3.2.1); contudo, esta medição foi interrompida, porque a conformação do sistema só permitia a retirada de amostras da parte superior dos filtros e, além disso, havia risco de contaminação cruzada no laboratório.

7.2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.2.2.1. Saturação dos Suportes

Em estudos de biofiltração não é prática comum o uso do branco (padrão) e de repetições (duplicatas, triplicatas) para validação dos dados. Apesar da inquestionável importância destes procedimentos, o foco prático da busca pela eficiência deixa de lado a questão da identificação dos mecanismos responsáveis pelos bons resultados. Por exemplo, não existe a preocupação da filtração do ar de entrada mesmo num sistema inoculado, porque o que importa é a remoção dos contaminantes do ar pela microbiota com capacidade de se instalar nos filtros.

Em biofiltros o poluente é removido por dissolução, adsorção e bio-oxidação, sendo este processo mantido de maneira sinérgica (BURGES, PARSONS e RICHARD, 2001; DELHOMÉNE, BIBEAU e HEITZ, 2002; SOCCOL et al., 2003). Nos sistemas sem inoculação o mecanismo responsável é, basicamente, a adsorção nos suportes, que é relativamente baixa, quando comparada ao volume tratado (BOHN, 1992; WRIGHT et al., 1997; SCHROEDER, 2002; SOCCOL et al., 2003).

Dentre as referências pesquisada os estudos que fizeram o acompanhamento de filtros-padrão foram:

- NAMKOONG, PARK e VANDERGHEYNST (2003) - esterilizaram um dos filtros de composto pela adição de cloreto de mercúrio (HgCl_2 - 6 g.kgMS^{-1}), concluindo que os microrganismos foram responsáveis pela totalidade da ER observada nos filtros (80%);
- TACLA (2004) - em seu estudo fez a duplicata dos filtros com bagaço de cana, casca de pinus e turfa, além do estudo em branco;
- KLAPKOVÁ et al. (2006) - estudando a biofiltração de tolueno e xileno durante 40 dias compara biofiltros: com suporte estéril, sem a inoculação e com a inoculação específica. Desde o princípio o filtro estéril não apresentou ER, mas o filtro sem inoculação manteve a mesma eficiência de remoção do que o inoculado até o dia 25; entretanto, o artigo conclui que a inoculação específica do suporte é importante para processos longos;

- QIN et al. (2006), verificando a biofiltração de solventes de pintura fizeram um estudo paralelo com um filtro não inoculado. Verificando a saturação do meio, em 2 h de operação, o acompanhamento foi interrompido.

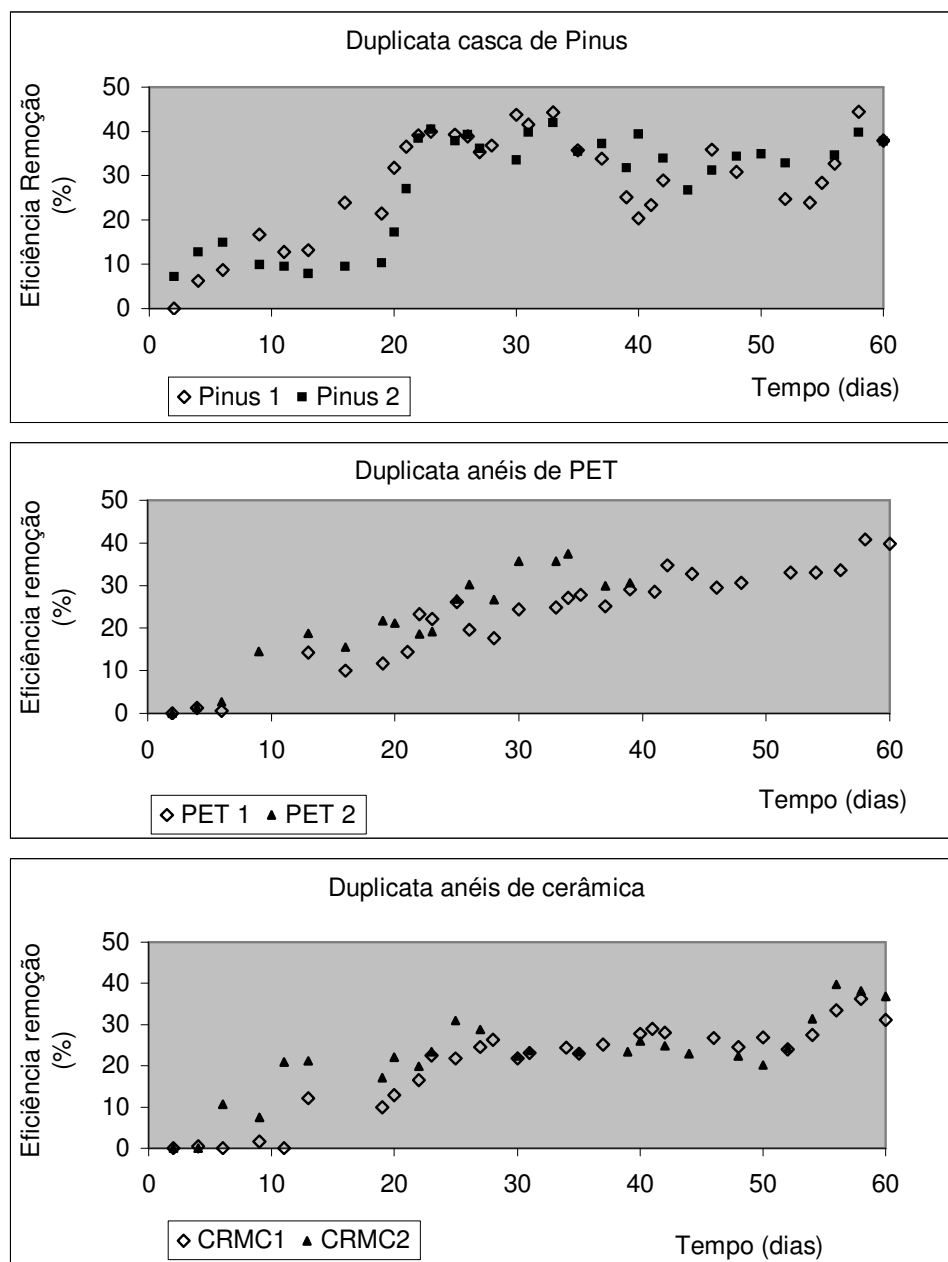
A partir destes trabalhos é possível perceber uma nova tendência nas pesquisas, com avanços científicos neste sentido, já que os verdadeiros mecanismos de remoção começaram a ser considerados e monitorados, entre eles a capacidade de adsorção dos suportes.

Neste estudo, considerando a alimentação média de $11,3 \text{ g.m}^{-3}$ e os dados da adsorção de gasolina C nos suportes (capítulo 3), a saturação dos materiais provavelmente teria ocorrido com 13 h 42 min para o *Pinus* e 45 min para a cerâmica, supondo não haver atividade microbiana expressiva no início da operação. Os cálculos estão apresentados no apêndice 3.

7.2.2.2. Comparação das Duplicatas

A comparação dos resultados das duplicatas consta na figura 58 e o acompanhamento da eficiência de remoção de cada suporte está indicado na figura 59.

FIGURA 58 - RESULTADO DAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DOS FILTROS COM CASCA DE PINUS, ANÉIS DE PET E DE CERÂMICA, EM DUPLICATA



No dia 40 uma das colunas com anéis de PET se soltou da base e flutuou no banho que mantinha a temperatura do sistema, sendo inundada pela água, o que ocasionou a interrupção das análises.

Ao longo do experimento, sobretudo após o vigésimo dia, as duplicatas passaram a ser mais representativas, principalmente para cerâmica e *Pinus*, provavelmente em virtude de um maior estabelecimento do biofilme.

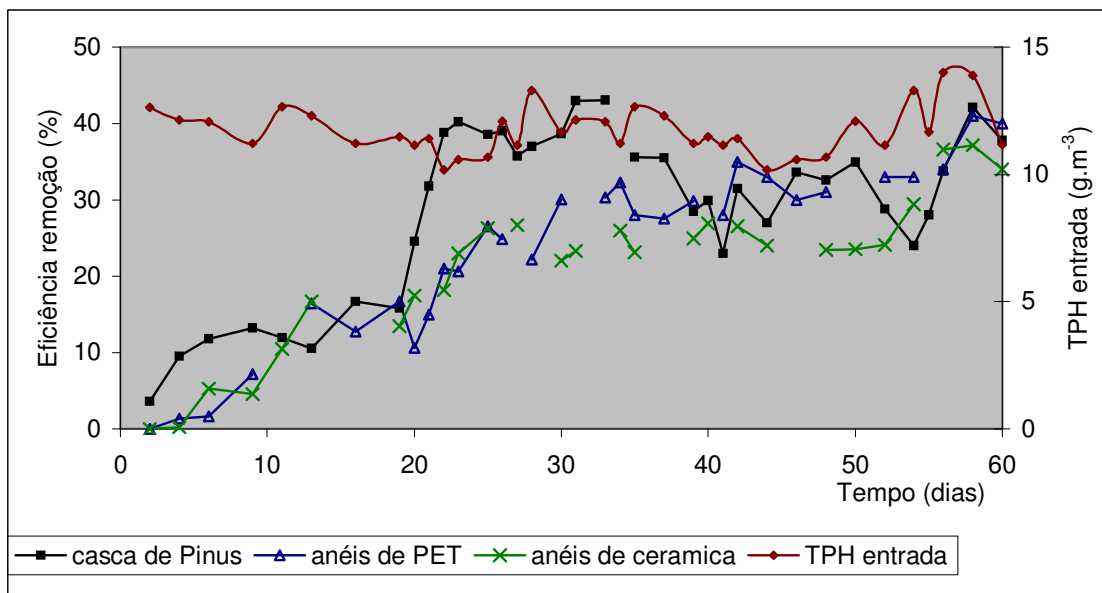
Segundo WRIGHT et al. (1997) a gasolina constitui uma mistura de aproximadamente 90 hidrocarbonetos voláteis com faixa de C5 – C12, incluindo cadeias alifáticas, cicloalcanos e aromáticas (notadamente o grupo BTX). Nas análises cromatográficas foram registrados em média 45 picos; contudo, a quantidade de substâncias evaporadas pode ser ainda maior, em virtude da sobreposição de áreas e picos nos cromatogramas.

Apesar de todos os compostos da gasolina serem biodegradáveis, em mistura diferenças na ER são esperadas, devido a fatores físicos (como pressão de vapor e solubilidade) e de biodegradabilidade (como extensão da cadeia e substituições). WRIGHT et al. (1997) analisou por CG/MS as características dos compostos recalcitrantes, tendo detectado metil alcanos e cicloalcanos (C6 e C9). No presente estudo compostos de menor peso molecular (mais rapidamente eluidos da coluna cromatográfica) mostraram-se mais persistentes à remoção microbiana.

7.2.2.3. Comparação da ER dos Filtros

A figura 59 mostra um gráfico plotado a partir da ER média das duplicatas.

FIGURA 59 - ACOMPANHAMENTO DA EFICIENCIA DE REMOÇÃO DOS FILTROS COM CASCA DE PINUS, ANÉIS DE PET E ANÉIS DE CERÂMICA



O período de aclimação inicial variou entre os filtros, sendo de aproximadamente: 10 dias para anéis de PET, 12 dias para anéis de cerâmica e de 5 dias para casca de *Pinus*. Este menor tempo de aclimação observado para o *Pinus* pode ser consequência da maior área superficial (menor tamanho das partículas e menor espaço vazio no filtro) ou do fato de ser um suporte orgânico e, com isto, apresentar maior adsorvidade microbiana, como também observado por COHEN (2001) para outros suportes.

A ER dos filtros durante os 60 dias foi baixa, provavelmente em virtude da alta concentração de contaminantes - $11,2 \text{ g.m}^{-3}$, em média. Comparando este dado com outras referências, percebeu-se a necessidade de alterações na forma de alimentação dos vapores de gasolina, que ocorreu no terceiro estudo.

Durante o período de aclimação a intenção era proceder um aumento gradual na carga de alimentação, o que não foi possível em consequência do tipo de alimentação utilizado, que fornecia concentrações elevadas, não permitia a adoção de valores menores, era inconstante e de difícil controle.

Num sistema de biofiltração complementar à tecnologia de SVE ou de ventilação do solo estas oscilações de carga são esperadas, como resultado de diferentes fatores, entre eles: depleção de certos contaminantes, entrada paralela de ar aos dutos de sucção de vapores, número de tubulações de ventilação/extração, entre outros. WRIGHT et al. (1997), por exemplo, acompanharam a ER de um biofiltro operando num sistema SVE durante um ano. Nos primeiros 22 dias a concentração de TPH foi de $2,7 \text{ g.m}^{-3}$, oscilando posteriormente para valores entre $1,9$ e $0,4 \text{ g.m}^{-3}$ durante 200 dias e estabilizando em $0,4 \text{ g.m}^{-3}$ até o final da operação. As concentrações de até $0,9 \text{ g.m}^{-3}$ foram eficientemente degradadas pelo biofiltro em questão.

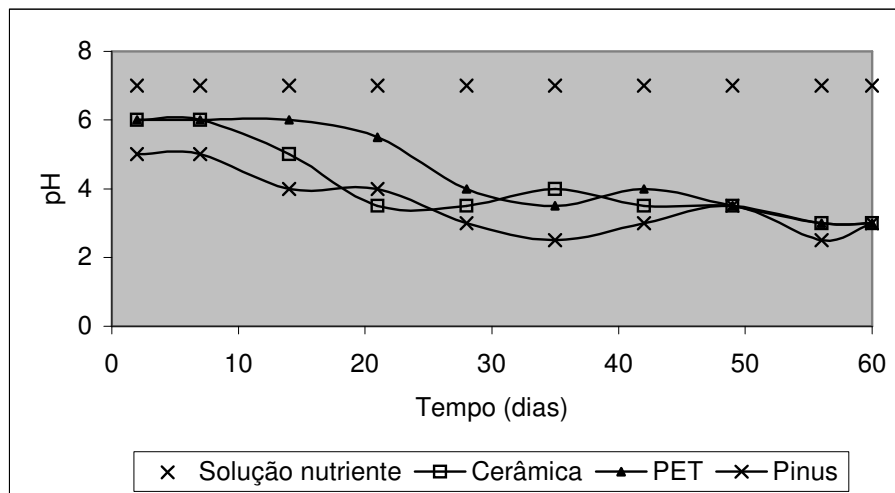
No biofiltro de bancada de NAMKOONG, PARK e VANDERGHYNST (2003) tratando vapores de gasolina a concentração chegou a $7,8 \text{ g.m}^{-3}$, também tendo sido os TPH artificialmente gerados por borbulhamento de ar no combustível.

7.2.2.4. pH, Perda de Carga e Atividade de Água

A solução utilizada na umidificação dos biofiltros tinha pH 7. O controle do pH dos filtros (figura 60) mostra que houve forte acidificação do meio, principalmente a

partir da segunda semana, coincidindo, para os suportes inorgânicos, com o aumento na ER. O pH da casca de *Pinus* é naturalmente baixo, selecionando microrganismos tolerantes a esta condição.

FIGURA 60 - ACOMPANHAMENTO DO pH DOS FILTROS



Esta acidificação pode ser consequência:

- 1) da maior atividade microbiana, visto que também ocorreu o aumento na ER dos leitos;
- 2) da alta carga e baixa vazão de ar, fazendo com que não houvesse aceptores finais de elétrons suficientes para manutenção da respiração aeróbia ou anaeróbia;
- 3) do reflexo da condição de cultivo do inóculo, que já mostrava tendência à acidificação.

Para substâncias facilmente biodegradadas, como álcoois, éteres, aldeídos, cetonas, monoaromáticos, amidas e sulfetos, o tempo de residência no biofiltro varia de 15 a 60 s (SWANSON e LOHER, 1997). Tempos de residência mais longos são requeridos para misturas complexas, como vapores de gasolina. Para este contaminante KAMPBELL e WILSON¹³ aplicaram EBRT de 15 min (apud NAMKOONG, PARK e VANDERGHEYNST, 2004), WRIGHT et al. (1997) entre 2 e

¹³ KAMPBELL, D. H.; WILSON, J. T. Bioventing to treat fuel spills from underground storage tanks. **Journal of Hazardous Materials**, v. 28, p. 75-80, 1991

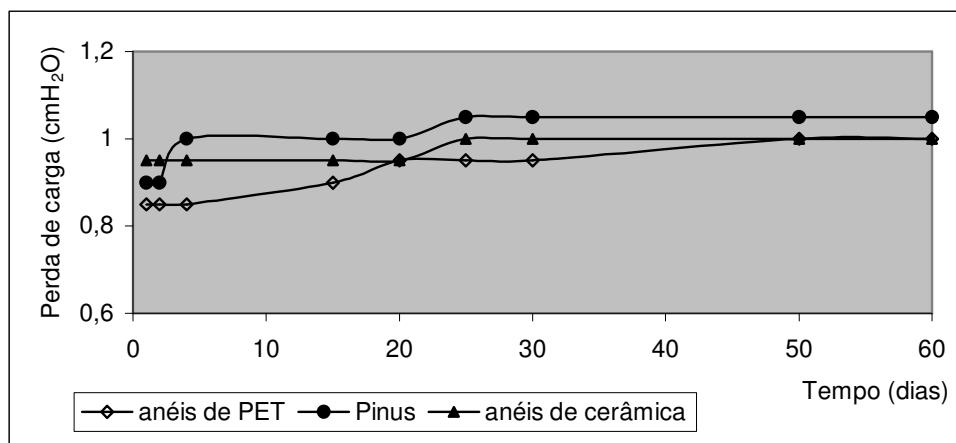
10 min e NAMKOONG , PARK e VANDERGHEYNST (2004) compararam as ER para os tempos 4 e 10 min, obtendo melhores resultados com o maior.

A vazão de 60 mL.min⁻¹ foi escolhida para manter o EBRT no sistema em aproximadamente 10 min, refletindo numa carga superficial de gás de 18 L.m⁻².min⁻¹. Esta aeração foi baixa, se comparada à de NAMKOONG , PARK e VANDERGHEYNST (2003) - estimada em 102 L.m⁻².min⁻¹, reforçando a hipótese de baixa disponibilidade de aceptores finais de elétrons no sistema.

Neste estudo, em virtude da menor aeração e do crescimento microbiano, provavelmente as vias metabólicas fermentativas predominaram, refletindo na produção de ácidos e diminuição do pH. Uma opção seria o emprego de vazão de ar mais elevada, que refletiria num menor tempo de retenção dos contaminantes no filtro. Outra alternativa seria a utilização de filtros em série, o que possibilitaria aumentar a vazão de ar sem que houvesse alteração no EBRT. Nos segundo e terceiro experimentos estas alternativas foram avaliadas.

A perda de carga dos filtros no período do estudo não foi significativa (figura 61). O aumento desta grandeza do filtro de *Pinus* na primeira semana pode ter sido consequência da acomodação do leito ou do desenvolvimento microbiano.

FIGURA 61 - ACOMPANHAMENTO DA PERDA DE CARGA DOS FILTROS



A tabela 17 mostra a atividade de água medida nos filtros, medida entre os dias 13 e 25.

TABELA 17 - ACOMPANHAMENTO DA ATIVIDADE DE ÁGUA DOS FILTROS

Dia	13	15	19	21	23	25
Anéis de PET 1	0,983	0,967	0,984	0,948	0,979	0,980
Anéis de PET 2	0,982	0,972	0,980	0,978	0,977	0,980
Anéis de Cerâmica 1	0,982	0,908	0,977	0,960	0,978	0,911
Anéis de Cerâmica 2	0,982	0,936	0,981	0,923	0,978	0,929
Casca de <i>Pinus</i> 1	0,986	0,983	0,983	0,986	0,978	0,986
Casca de <i>Pinus</i> 2	0,981	0,982	0,985	0,990	0,986	0,991

* amostragem feita antes da umidificação dos leitos

A atividade de água nos filtros de cerâmica mostra que este parâmetro esteve inferior ao limite mínimo sugerido por MORALES et al. (2003) que é de 0,97, fator que também pode ter contribuído para a baixa ER do filtro. Considerando os resultados do estudo de secagem dos leitos (capítulo 3- item 3.3.2.5), a perda de umidade é maior na parte superior das colunas, justamente o local da amostragem da análise; portanto, os resultados mostrados na tabela 17 não refletem a *aw* de todo o leito.

A maior *aw* nos filtros com casca de *Pinus* pode ter favorecido o crescimento microbiano, refletindo nas maiores ER verificadas neste suporte até o dia 35. Além disto, a maior área superficial deste suporte também pode ter contribuído com os resultados (PÁCA et al., 1997; DELHOMENIE, BIBEAU e HEITZ, 2002; SOCCOL et al., 2003).

7.2.3. CONCLUSÃO

As duplicatas mostraram-se mais representativas com o decorrer do trabalho, principalmente após o vigésimo dia nos filtros de *Pinus* e cerâmica.

Não foram observadas perdas de carga significativa nos filtros nos 60 dias de operação.

Este estudo mostrou que havia necessidade de modificação do sistema de alimentação do contaminante e da carga superficial de ar.

A acidificação dos filtros pode ter sido decorrente da alta carga, da baixa taxa de aeração ou da produção do inóculo.

Em virtude dos filtros estarem num banho de água 30°C, para manutenção da temperatura, em estudos futuros o uso dos anéis de PET deve ser evitado.

A melhor ER observada nos filtros de *Pinus* entre os dias 20 e 35 pode ter sido consequência da maior atividade de água e da maior área superficial deste suporte, comparado aos demais. A manutenção de uma maior atividade de água pode ter favorecido a manutenção da microbiota presente, enquanto que a menor dimensão das partículas confere ao filtro maior área para adesão microbiana.

7.3. SEGUNDO EXPERIMENTO

Um novo estudo, de 60 dias, avaliou a influência das seguintes variáveis na ER dos filtros:

1. a inoculação de diferentes suportes: anéis de cerâmica, esferas de vidro, borracha de pneu granulada, composto e casca de *Pinus*;
2. o pH do inóculo na ER do sistema, escolhendo como suporte anéis de cerâmica (inerte) e casca de *Pinus* (orgânico);
3. a necessidade da inoculação de filtros de composto, avaliada nos 30 dias finais, comparando a ER com um sistema sem inoculação;

7.3.1. MATERIAIS E MÉTODO

7.3.1.1. Inóculo

Dois inóculos foram preparados a partir do percolado dos filtros de cerâmica do primeiro experimento: um cultivado no meio mineral (meio 1- repetido na tabela 18) e o outro neste mesmo meio preparado em solução tampão fosfato pH 7,0.

A solução tampão fosfato (pH 7,0) foi feita através da mistura de 305 mL de Na_2HPO_4 e 195 mL de NaH_2PO_4 , ambos 0,2 M, completando o volume para 1 L, com água deionizada (PERRIN e DEMPSEY, 1974). O preparo do meio nesta solução mudou a formulação do meio, em consequência da substituição das fontes de fosfato (tabela 18).

TABELA 18 - FORMULAÇÕES DOS MEIOS MINERAIS UTILIZADOS PARA CULTIVO DO INÓCULO

	MEIO 1 [*] (g.L ⁻¹)	MEIO 1-TF ^{**} (g.L ⁻¹)
(NH ₄) ₂ SO ₄	5,0	5,0
K ₂ HPO ₄	4,3	
KH ₂ PO ₄	3,4	
Na ₂ HPO ₄		8,66
NaH ₂ PO ₄		4,68
MgCl ₂ 6H ₂ O	0,34	
Solução oligoelementos	10mL	10mL
pH depois de esterilizado	6,45	6,93

* Meio 1 - adaptado de WEIGNER et al., 2001

** Meio 1- Tampão Fosfato

As condições de cultivo foram semelhantes para os dois inóculos: 30°C, em shaker 100 rpm, por 15 dias, com repiques a cada 5 dias (taxa de inoculação 10%) e vapores de gasolina C fornecidos por aeração forçada (capítulo 4).

A caracterização dos inóculos foi feita durante o cultivo, pelo acompanhamento do pH com fitas indicadoras, e ao final, pela contagem em placas e coloração de Gram.

7.3.1.2. Suportes

Todos os materiais, preparados conforme capítulo 3, foram esterilizados (121°C, 1,1 atm por 20 min), com exceção do composto que não sofreu tratamento térmico. Os suportes utilizados foram:

- anéis de cerâmica, casca de *Pinus*, borracha de pneu granulada, composto e esferas de vidro - inóculo cultivado em meio 1;
- anéis de cerâmica e casca de *Pinus* - inóculo cultivado em meio 1-TF;
- composto - sem inoculação.

7.3.1.3. Dados Operacionais

Os filtros foram usados em paralelo (0,68 L) e preenchidos com suporte umedecido e esterilizado, segundo a densidade de bulco de cada um.

A concentração orgânica oscilou entre 13,1 e 27,1 g.m⁻³, tendo sido em média de 18,8 g.m⁻³.

Foram mantidos: a conformação da alimentação da gasolina (borbulhando ar num frasco com o combustível) e o fluxo de ar descendente. A vazão de ar nas

colunas foi de 120 mL.min^{-1} , resultando no tempo de residência de 5,7 min e na carga superficial de gás de $36 \text{ L.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$.

A periodicidade de umidificação dos filtros ocorreu conforme descrito na tabela 9 (capítulo 3), alternando a recirculação de percolado e de aplicação de meio 1 ou 1-TF.

7.3.1.4. Controles Operacionais

Foram repetidos os mesmos procedimentos de controle descritos no primeiro experimento.

7.3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.3.2.1. Caracterização do Inóculo

A contagem total dos microrganismos no inóculo foi de $9,63.10^{11} \text{ UFC.mL}^{-1}$ para o cultivo sem tampão e $1,48.10^{11} \text{ UFC.mL}^{-1}$ com tampão.

A análise microscópica feita a partir de lâminas coradas com coloração de Gram mostrou a presença de diferentes grupos entre as amostras (tabela 19).

TABELA 19 - RESULTADO DA COLORAÇÃO DE GRAM DOS INÓCULOS CULTIVADOS COM E SEM TAMPÃO FOSFATO.

	Meio 1 *	Meio 1 – TF **
fungo filamentoso com hifas septadas	-	+
leveduras bacilares formando pseudo-hifas	++	+++
cocos G+	+++	+++
Leveduras redondas grandes	ocasionais	++
Leveduras redondas pequenas	ocasionais	++
Bactérias G-	++	+

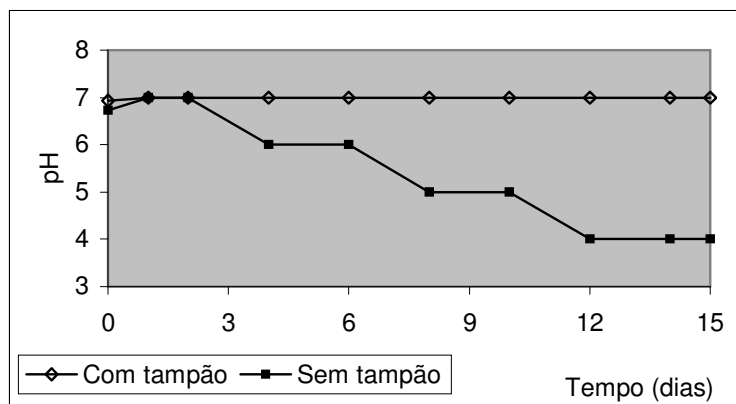
- não encontrado; + quantidade baixa; ++ quantidade média ; +++ quantidade alta

* Meio 1 : adaptado de WEIGNER et al., 2001

** Meio 1 Tampão Fosfato

O pH do inóculo cultivado em meio 1-TF (figura 62) manteve-se neutro, enquanto aquele em meio 1 apresentou constante diminuição. Esta acidificação talvez reflita as características metabólicas dos microrganismos presentes no percolado utilizado como inóculo, que tinha pH 3.

FIGURA 62 - ACOMPANHAMENTO DO pH DURANTE O CULTIVO DO INÓCULO

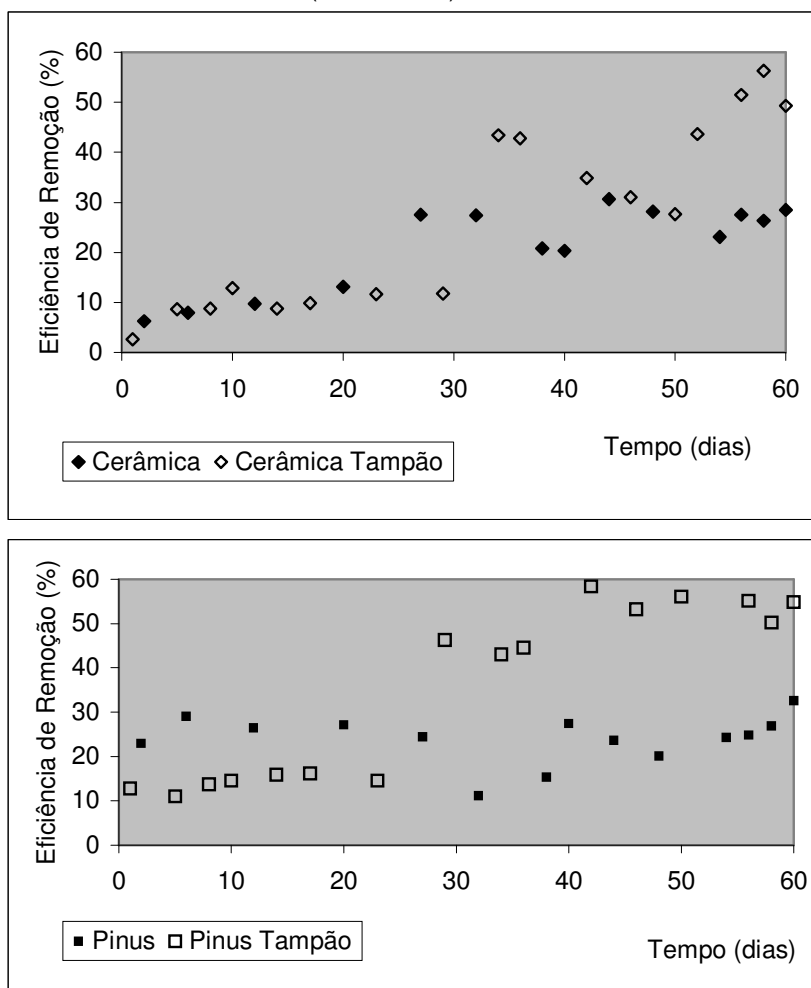


7.3.2.2. Influência do pH do Inóculo na ER dos Filtros

Ao longo do experimento houve diferença na ER dos filtros inoculados com microrganismos cultivados em meio 1 - TF (figura 63). Este melhor resultado pode ser decorrente da maior concentração de fosfato nos meios ou da diferença entre os grupos microbianos dos dois cultivos.

Esta diferença também foi percebida por MOE et al. (2005), que comparam a influência do pH do meio na duração da fase de adaptação de biofiltros tratando solventes de pintura. Nos filtros que receberam inóculo cultivado em pH neutro a ER de 90% foi atingida três semanas antes do que aqueles que receberam o inóculo ácido; contudo, após 48 dias de operação a remoção de COV nos dois sistemas era a mesma.

FIGURA 63 - FILTROS UMEDECIDOS COM MEIO MINERAL SIMPLES (MEIO 1) E MEIO PREPARADO EM TAMPÃO FOSFATO (MEIO 1- TF)



Os suportes umedecidos com a solução tampão apresentaram eficiência de 20 a 27% maior do que o controle, sendo que esta diferença manteve-se mais estável nos filtros de *Pinus*.

7.3.2.3. Acompanhamento do pH dos Biofiltros

Confrontando os filtros cujos inóculos foram cultivados em solução tampão com os "padrões", percebe-se que os primeiros apresentaram pH ligeiramente mais elevado no transcorrer do estudo (tabela 20). No suporte inorgânico (cerâmica) o pH manteve-se mais alto do que no orgânico, provavelmente porque na casca de *Pinus*

o pH é naturalmente mais baixo (4,7), e a pequena quantidade de meio com tampão empregado durante a umidificação não foi suficiente para alterar esta realidade.

Com exceção do filtro de *Pinus*, e do filtro com pneu, todos os demais apresentaram pH 7 no final do experimento (tabela 20).

TABELA 20 - ACOMPANHAMENTO DO pH NOS FILTROS DURANTE O SEGUNDO EXPERIMENTO

Dia	Solução nutriente	Anéis de Cerâmica	Anéis de Cerâmica (tampão)	Casca de <i>Pinus</i>	Casca de <i>Pinus</i> (tampão)	Composto inoculado	Composto sem inoculação	Borracha de pneu	Esferas de vidro
4	7	4	7	4	5			5	5
8	7	4	7	3	5	7		5	5
12	7	5	7	3	4			4	4
16	7	6	5	4	4	8		5	4
20	7	4	5	4	4			4	4
24	7	4	5	4	5	7		4	5
28	7	4	5	4	5			4	4
32	7	4	5	3	4	8		4	4
36	7	4	7	3	4			4	5
40	7	5	7	3	4	7	7	4	6
44	7	7	7	4	4			4	6
48	7	7	7	4	4	8	7	4	6
52	7	6	7	3	4			5	7
56	7	6	7	3	4	8	7	5	7
60	7	7	7	3	4	8	7	5	7

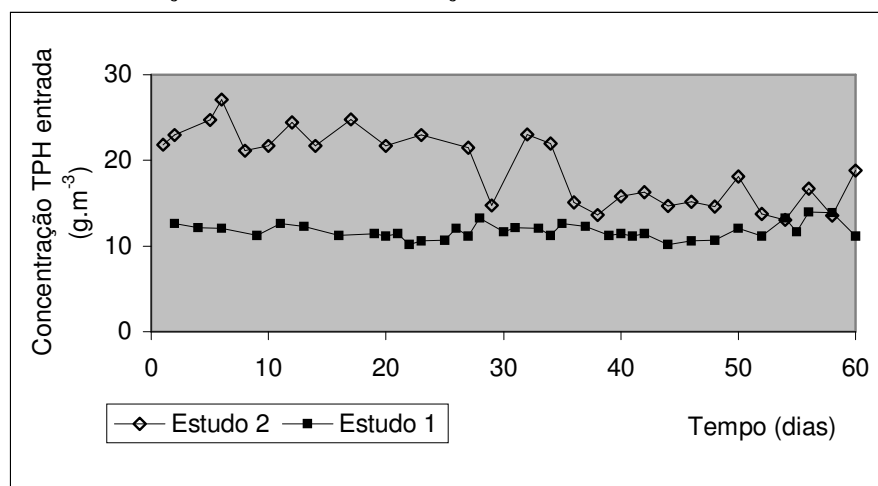
Foi interessante observar a oscilação do pH nos filtros com cerâmica e vidro, que simultaneamente começaram a retornar à neutralidade a partir do dia 36. Ao final do primeiro estudo, o filtro com anéis de cerâmica apresentou pH 3,0 e neste experimento pH neutro, talvez em virtude da maior disponibilidade de oxigênio,ceptor final de elétrons da respiração aeróbica, já que a vazão empregada foi o dobro da anterior (120 mL.min⁻¹).

Ao final deste estudo, os filtros com anéis de cerâmica e casca de *Pinus*, cujo inóculo foi cultivado em meio sem tampão, não apresentaram ER maior do que aquela do primeiro experimento, apesar da maior aeração. A figura 64 mostra que esta comparação é pouco precisa, já que as concentrações de contaminante do estudo 2 também foram maiores (18,8 e 11,3 g.m⁻³) e oscilaram mais.

7.3.2.4. Saturação dos Suportes

A figura 64 reflete a dificuldade do controle da carga de contaminantes quando os vapores são gerados por borbulhamento de ar em frasco com gasolina. Mesmo tentando controlar a evaporação de contaminantes com a diminuição da aeração no frasco de alimentação e da quantidade de gasolina, a volatilização dos compostos ainda era intensa, provavelmente em virtude da temperatura de 30°C, na qual os frascos eram mantidos.

FIGURA 64 - COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE TPH NOS ESTUDOS 1 E 2



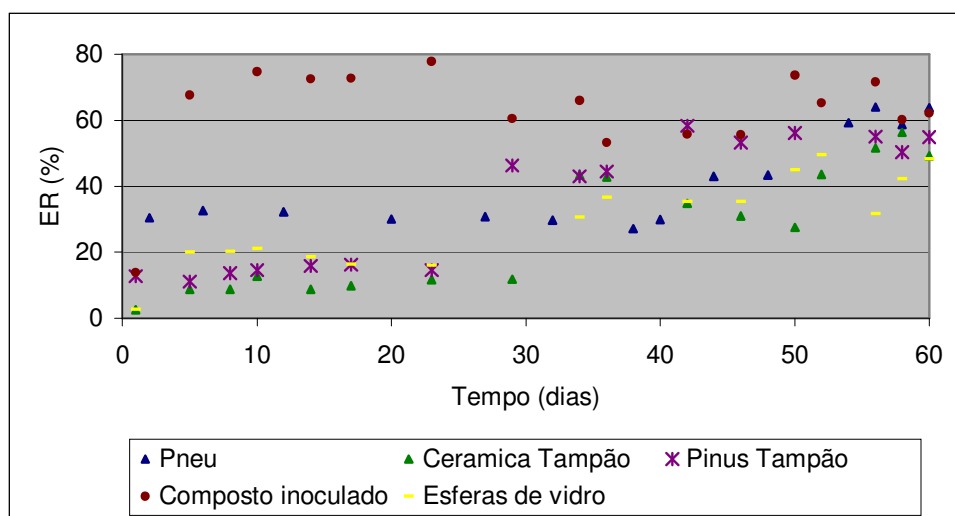
Se por um lado a dificuldade na manutenção da concentração da entrada de contaminantes prejudica a análise dos resultados e a ER do sistema, por outro reflete as condições reais de procedimentos de remediação de solos, como já reportado.

Considerando os dados do estudo de adsorção e a alimentação média de contaminantes de 18,8 g.m⁻³, se não houvesse atividade microbiana a saturação dos suportes neste experimento teria ocorrido nos tempos: borracha 34 h 30 min, composto 4 h 29 min, *Pinus* 4 h 07 min, vidro 24 min e cerâmica 13 min (cálculos no apêndice 3).

7.3.2.5. ER dos Biofiltros

A figura 65 mostra o acompanhamento da ER dos filtros. O gráfico mostra os filtros de cerâmica e *Pinus* cujos inóculos foram cultivados em meio tampão, em virtude dos melhores resultados apresentados. Os dados mostram que pode haver relação entre o retorno dos filtros de cerâmica à neutralidade, com o aumento na ER destes filtros.

FIGURA 65 - GRÁFICO DO ACOMPANHAMENTO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (ER) DOS FILTROS EM ESTUDO



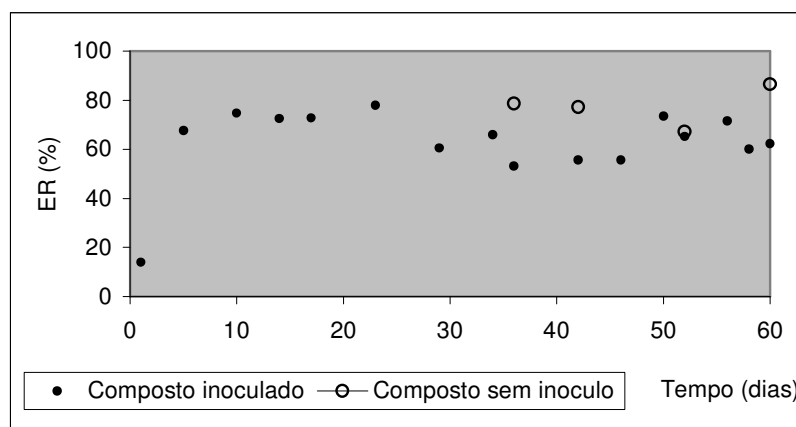
A maior ER neste estudo, em relação ao primeiro, pode ter sido consequência: das particularidades dos suportes, da maior vazão de ar ou da adaptação microbiana, já que o inóculo foi cultivado a partir do percolado retirado do estudo 1.

A figura 65 mostra que entre os dias 25 e 35 houve um incremento na ER dos filtros de cerâmica e *Pinus* de 25% e de vidro de 15%. O filtro com pneu apresentou aumento na ER a partir do dia 40.

Apesar das altas cargas o filtro com composto manteve o pH neutro e apresentou 70% de ER, após 5 dias de aclimação, e 78% após o dia 25. A diminuição na ER verificada após este período não esteve relacionada a mudanças no pH, tampouco ao aumento na perda de carga (figura 67).

A boa remoção observada no início do estudo com este filtro trouxe a dúvida quanto à necessidade de sua inoculação, tendo sido iniciado um estudo comparativo a partir do dia 35 (figura 66).

FIGURA 66 - COMPARAÇÃO DA EFICIENCIA DE REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO DOS FILTROS COM COMPOSTO: INOCULADO E NÃO INOCULADO



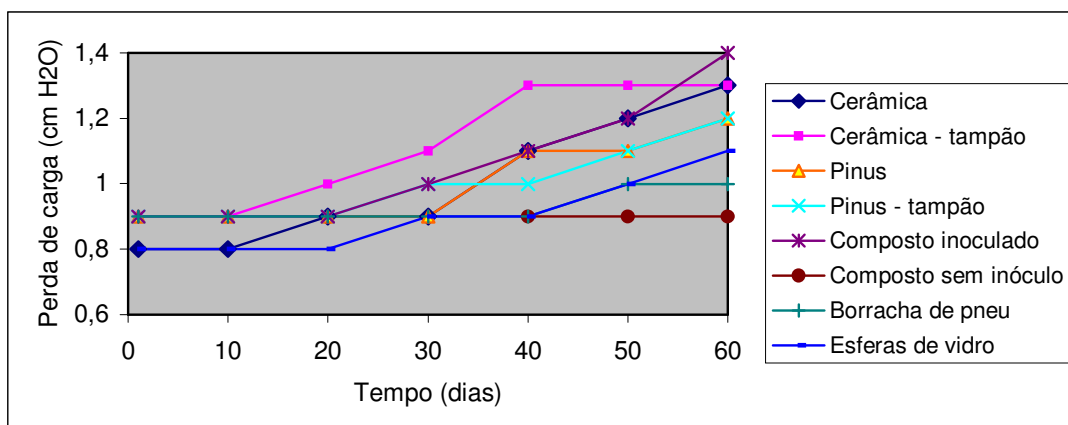
Os resultados indicaram que a inoculação deste suporte com microrganismos específicos não aumentou a ER. Isto provavelmente aconteceu porque a microbiota autóctone deste material inclui fungos ligninocelulósicos, actinomicetos, entre outros. Para a degradação da lignina e a humificação do composto alguns microrganismos produzem enzimas pouco específicas, como peroxidases (lignina peroxidase, manganês peroxidase) e lacases, que podem auxiliar na degradação de outras substâncias, por cometabolismo.

A determinação do número de microrganismos presentes no composto indicou a presença de fungos ($1,1 \cdot 10^7$ UFC. g⁻¹ MS) e de bactérias ($1,2 \cdot 10^8$ UFC.g⁻¹ MS), totalizando $1,31 \cdot 10^8$ UFC.g⁻¹ MS.

A perda de carga dos suportes aumentou entre 0,3 e 0,5 cmH₂O no decorrer do processo (figura 67).

Nos filtros com materiais inertes (pneu, cerâmica e vidro) o aumento na ER foi acompanhado do aumento da perda de carga. Sendo a compactação destes suportes desprezível, a melhora na ER possivelmente reflete o espessamento do biofilme. Para composto e *Pinus* este aumento na perda de carga pode ter sido consequência tanto da compactação quanto do desenvolvimento microbiano.

FIGURA 67 - GRÁFICO DO ACOMPANHAMENTO DA PERDA DE CARGA DOS FILTROS NO ESTUDO 2



A figura 68 mostra a fotografia dos filtros ao final dos estudos, mostrando o biofilme formado.

FIGURA 68 - FOTOGRAFIA DOS FILTROS AO TÉRMINO DO SEGUNDO ESTUDO



- A) cerâmica
- B) borracha de pneu
- C) composto
- D) esferas de vidro
- E) casca de *Pinus*

Nas fotografias é possível observar que, com exceção do vidro, todos os biofiltros apresentaram maior crescimento microbiano na parte superior, consequência da configuração do fluxo de alimentação descendente, da maior concentração de contaminante na entrada dos leitos e da ausência de filtros para

retenção microbiana do ar de entrada (SWANSON e LOHER, 1997; NAMKOONG, PARK e VANDERGHEYNST, 2004).

No biofiltro de vidro isto não aconteceu em virtude da secagem do suporte causada pelo ar de entrada, tendo sido percebido maior crescimento na parte inferior, ambiente mais úmido.

7.3.3. CONCLUSÃO

No transcorrer do estudo houve diferença na ER dos filtros de anéis de cerâmica e casca de *Pinus* inoculados com microrganismos cultivados em meio tampão fosfato.

A maior aeração deste estudo ($120 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) em relação ao primeiro parece ter exercido efeito positivo no controle do pH dos biofiltros com anéis de cerâmica, provavelmente em função da maior disponibilidade de oxigênio como acceptor final de elétrons; contudo, este efeito não foi observado nos filtros com casca de *Pinus*, já que o próprio suporte apresenta pH mais ácido. A maior taxa de aeração destes filtros não refletiu uma melhoria na ER entre os estudos, provavelmente consequência do aumento que também ocorreu nas cargas aplicadas.

Com exceção destes dois filtros todos os demais apresentaram maior ER do que aquelas observadas no estudo 1.

A comparação entre os filtros de composto mostrou que nas condições deste estudo a inoculação deste suporte com os microrganismos degradadores específicos isolados em laboratório foi desnecessária.

A eficiência de remoção dos filtros esteve relacionada com o aumento da perda de carga, provavelmente consequência do desenvolvimento do biofilme.

Com exceção do filtro com vidro todos os demais apresentaram maior crescimento microbiano na parte superior, em virtude da configuração do fluxo de ar (descendente), da maior concentração de contaminante na entrada dos leitos e da ausência de filtros para retenção microbiana na filtração.

7.4. TERCEIRO EXPERIMENTO

O objetivo deste experimento foi comparar a biofiltração das gasolinas A e C em dois suportes: borracha de pneu granulada e composto.

Inicialmente o estudo estava programado para 180 dias, sendo 90 dias para cada tipo de gasolina, mas acabou sendo prolongado por 30 dias, totalizando 7 meses de operação.

7.4.1. MATERIAIS E MÉTODO

7.4.1.1. Suportes

Nesta etapa a borracha de pneu foi escolhida em virtude da sua alta capacidade de adsorver os vapores de gasolina (capítulo 3- item 3.4.7), e o composto, por ser o material mais referenciado na literatura.

Ambos os materiais foram preparados conforme descrito no capítulo 3 (item 3.3.1), sendo que o pneu foi esterilizado (121°C, 1,1 atm por 20 min).

7.4.1.2. Inóculo

A inoculação dos suportes foi feita pela mistura com os leitos de mesmo material retirados do segundo experimento.

7.4.1.3. Dados Operacionais

Cada suporte operou com três filtros, sendo dois em série (1,36 L). As colunas de filtração foram preenchidas segundo a densidade de bulco específica de cada material (capítulo 3 - item 3.4). O primeiro filtro do conjunto em série provavelmente refletiria o resultado do filtro em paralelo, constituindo com isto uma duplicata.

A gasolina passou a ser fornecida por uma bomba seringa(item 5.2.1.2.2). O fluxo de ar descendente foi mantido e a vazão de ar nas colunas aumentado para 200 mL.min⁻¹.

A tabela 21 mostra os dados da caracterização inicial do sistema.

TABELA 21 - CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO NO EXPERIMENTO 3

	Unidades	COMPOSTO		BORRACHA DE PNEU	
		Paralelo	Série	Paralelo	Série
Área longitudinal do filtro	m ²	0,0034			
Ar alimentado	m ³ .min ⁻¹	0,0002			
Carga superficial de gás	m ³ .m ⁻² .min ⁻¹	0,0585			
Volume do filtro	m ³	0,0007	0,0014	0,0007	0,0014
Massa de suporte no filtro	Kg	0,482	0,964	0,332	0,663
Tempo de retenção no filtro vazio (EBRT)	min	3,4	6,8	3,4	6,8

A periodicidade de umidificação dos filtros ocorreu conforme descrito na tabela 9 (capítulo 3), alternando a recirculação de percolado e de meio mineral (meio 1).

7.4.1.4. Controles Operacionais

Os procedimentos de controle operacional correspondem aos mesmos descritos no experimento 1 (7.2).

7.4.1.5. Caracterizações Finais

Ao final dos experimentos algumas caracterizações foram feitas: a produção biossurfactantes pelos microrganismos dos filtros de pneu, a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a pirólise da borracha de pneu e a caracterização morfológica de um fungo filamentoso presente em todos os filtros.

7.4.1.5.1. Biossurfactantes

O aparecimento de emulsificantes é considerado um pré-requisito para as interações iniciais entre os hidrocarbonetos e a célula microbiana. Estas substâncias reduzem a tensão interfacial entre o óleo e a fase aquosa, diminuindo o diâmetro médio das gotas de óleo e propiciando o aumento da área interfacial para ataque microbiano (HOMMEL, 1990).

Os surfactantes são moléculas anfipáticas, constituídas de uma porção hidrofóbica e outra hidrofílica, que tendem a se distribuir nas interfaces entre fases fluidas com diferentes graus de polaridade (óleo/água e água/óleo). A formação de um filme molecular reduz a tensão interfacial e superficial. Vários compostos com propriedades tenso-ativas são sintetizados por organismos vivos, desde plantas (saponinas), microrganismos (glicolipídios) até o organismo humano (sais biliares), sendo todos considerados surfactantes naturais (NITSCHKE e PASTORE, 2002).

Biossurfactantes são moléculas produzidas por microrganismos que degradam substratos insolúveis em água, auxiliando na disponibilidade destes compostos à célula microbiana (GERSON, 1993).

Procedeu-se uma avaliação inicial da produção de biossurfactantes pelos microrganismos envolvidos na biofiltração. Neste teste foi aplicada metodologia adaptada de COPPER e GOLDENBERG (1987), a saber: ao término dos experimentos 8 mL do percolado do biofiltro com borracha de pneu foi coletado e misturado a 5 mL de gasolina A, em duplicata. No preparo do padrão a gasolina foi adicionada do meio mineral utilizado na umidificação dos filtros. A mistura foi vigorosamente agitada (em agitador de tubos) por 2 min e deixada em repouso por 24 h, na estufa a 30°C. O índice de emulsificação foi calculado a partir da equação 13:

$$IE = \frac{H_1}{H_2} \times 100 \quad (13)$$

Na qual IE é o índice de emulsificação (%), H_1 a altura da camada emulsificada e H_2 a altura de gasolina A no tubo.

7.4.1.5.2. Análise da borracha

Com o objetivo de verificar possíveis mudanças estruturais na borracha de pneu após o longo tempo de operação dos biofiltros, por ação microbiana ou da gasolina, o suporte foi submetido à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e à pirólise.

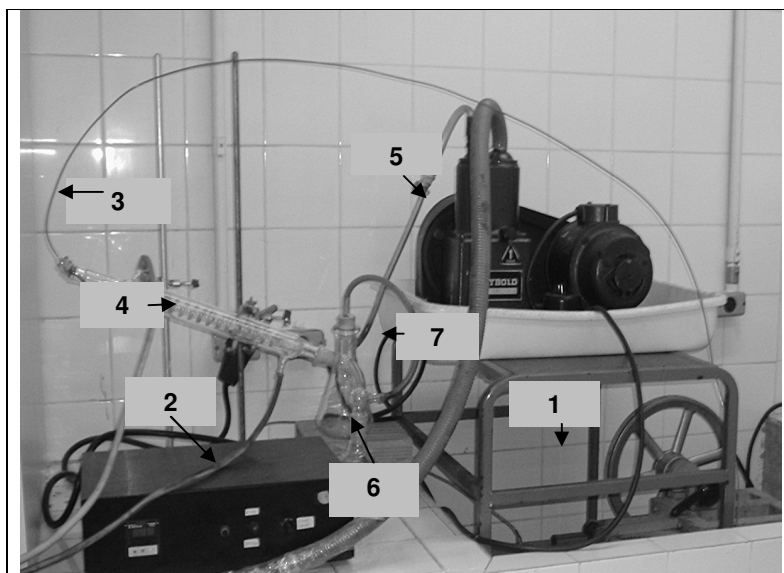
A pirólise das borracha de pneu (branco e biofiltro) foi conduzida na UTFPR, sob a supervisão da Dra Livia Mari Assis. Esta análise tem por objetivo comparar as

porcentagens de sólido, líquido e gás das amostras, submetidas a condições padronizadas de tempo e temperatura.

O estudo foi realizado na temperatura de 650 °C, sob constante vácuo, e com tempo de reação de 35 min. Estas condições foram estabelecidas a partir de estudos preliminares da Dra Livia, ainda não publicados. O vácuo foi utilizado para garantir uma atmosfera isenta de oxigênio, tornando o processo pirolítico mais rápido.

O sistema, empregado na pirólise de rejeitos plásticos (figura 69), foi doado pelo Laboratório de Cromatografia do Instituto de Química de São Carlos, da USP.

FIGURA 69 - SISTEMA EMPREGADO NA PIROLÍSE DA BORRACHA DE PNEU



- 1) forno de pirólise
- 2) controlador de temperatura
- 3) cânula para saída do destilado
- 4) sistema de condensação
- 5) bomba de vácuo
- 6) recipiente de coleta do destilado
- 7) descarga dos gases

A cela utilizada para pirólise é de aço inoxidável com volume de 50 mL. Em cada análise a massa de borracha de pneu foi de 10 g. O sistema de vedação é formado por 6 parafusos e um anel de cobre, localizado entre o compartimento e a tampa. O coeficiente de dilatação do cobre, mais elevado que o do aço, e os parafusos possibilitam que o processo seja realizado em pressões elevadas, quando necessário.

7.4.1.5.3. Caracterização morfológica de um fungo filamentosso observado nos filtros

Ao final dos experimentos a presença de um fungo filamentosso em todos os filtros chamou a atenção. A caracterização morfológica inicial foi conduzida através de seu isolamento e micro-cultivo em ágar Czapek-Dox (g.L^{-1} : sacarose 30; NaNO_3 3; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5; K_2HPO_4 1; KCl 0,5; FeSO_4 0,01; ágar 15 g; água destilada 1 L; pH 7,3 - AWWA, 1995), em 30°C por 5 dias.

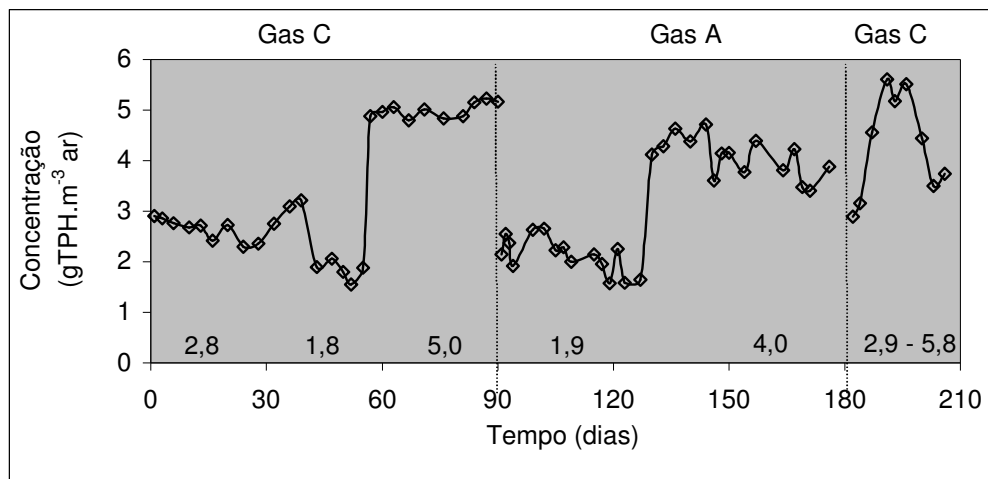
7.4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilização da bomba seringa possibilitou a utilização de concentrações de contaminantes próximas às reportadas na literatura para gasolina sem álcool. Avaliando a performance de biofiltros pilotos de composto, usados na remediação de áreas contaminadas com gasolina (sem álcool), JUTRAS et al. (1997) reportam ER de 90% para $2,75 \text{ g TPH.m}^{-3}$; WRIGHT et al. (1997) mencionam o tratamento de vapores de gasolina com concentrações entre $0,3 - 2,7 \text{ g.m}^{-3}$ com ER de 80-100%, sendo o valor máximo atingido no final de um ano de operação com carga de contaminante de $0,4 \text{ g.m}^{-3}$.

No cálculo da saturação dos suportes neste experimento (apêndice 3) o material proveniente do segundo estudo, usado como inóculo, já estava saturado. Considerando a alimentação média dos vapores de gasolina mostrada na figura 68 ($2,8 \text{ g.m}^{-3}$), a saturação dos filtros de composto único e em série teria ocorrido com 12 h 03 min e 24 h 06 min, respectivamente, e os filtros com pneu com 3,8 dias e 7,7 dias (cálculos no apêndice 3).

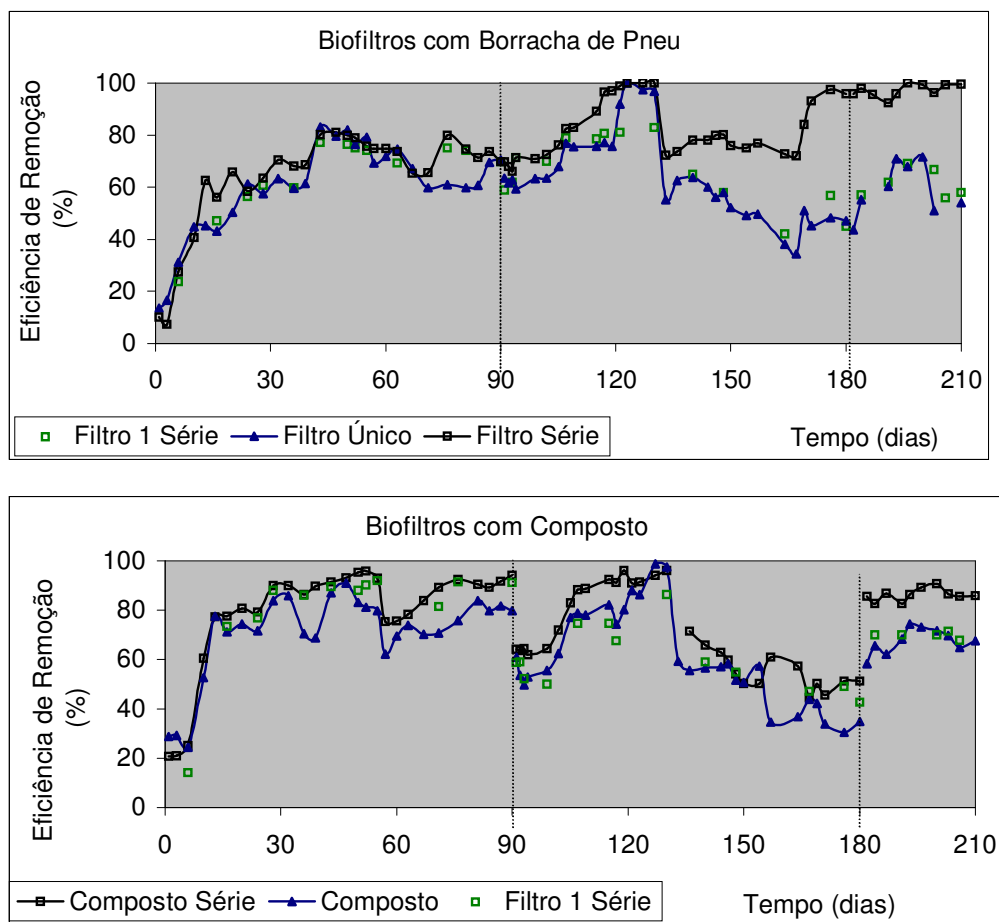
Os gráficos das figuras 70 e 71 mostram a alimentação dos filtros e a ER observada durante os sete meses.

FIGURA 70 - CONCENTRAÇÃO DE VAPOR DE GASOLINA (TPH) NA ALIMENTAÇÃO DOS FILTROS.



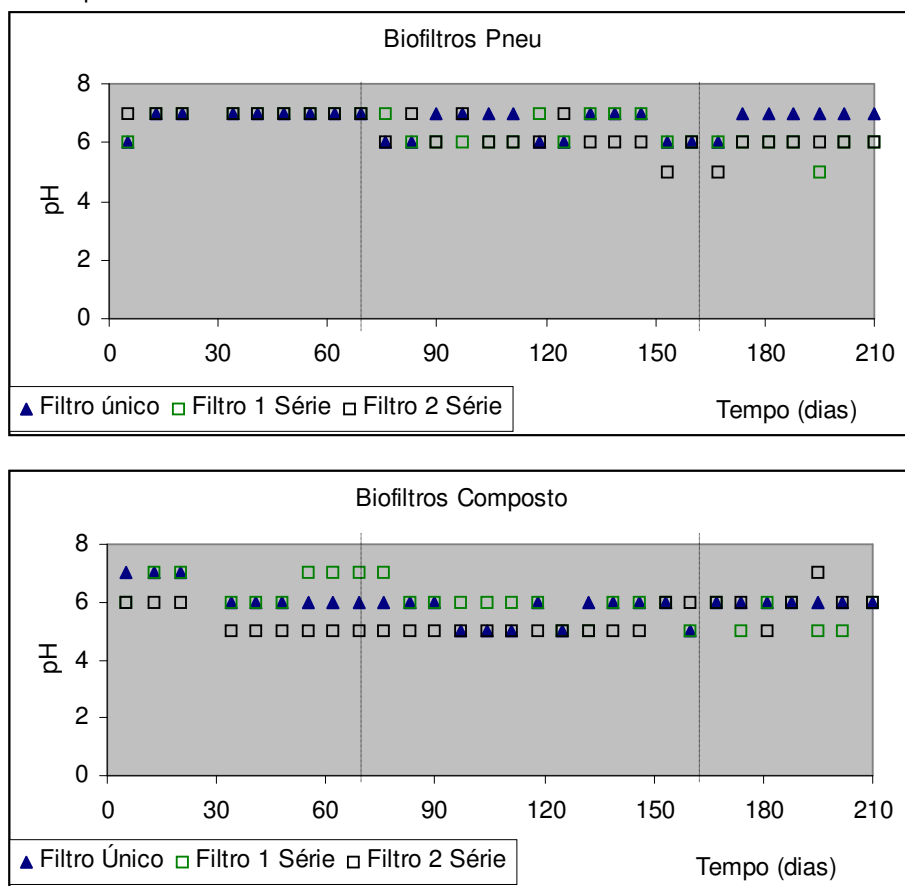
NOTA: Os valores indicados no gráfico referem-se às médias de contaminantes observadas nos períodos, com exceção do último estudo cujo intervalo indicado mostra o mínimo e o máximo

FIGURA 71 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS FILTROS NOS SETE MESES DE ESTUDO.



O acompanhamento do pH do sistema está indicado na figura 72.

FIGURA 72 - pH DOS FILTROS NO DECORRER DO EXPERIMENTO 3



O pH dos suportes manteve-se entre 5 e 7, indicando que a relação aeração e carga superficial de ar estavam, de certa forma, evitando a fermentação nos suportes com formação de ácidos.

Depois da alimentação dos filtros com vapores de gasolina A as unidades de composto - filtro único e o primeiro filtro da série - apresentaram decréscimo no pH, o que só foi observado nos filtros com pneu tratando altas cargas deste combustível.

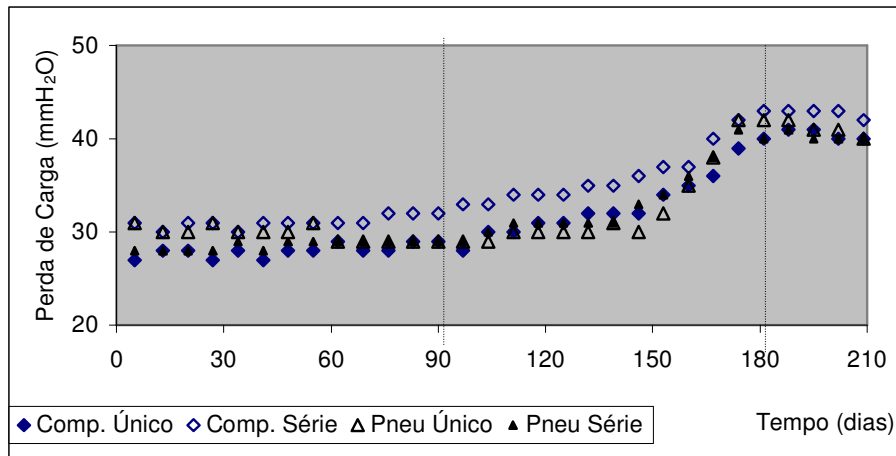
A perda de carga acompanhada (figura 73) foi de 11 e 13 mmH₂O nos filtros de composto único e em série, respectivamente, 9 e 12 mmH₂O para os filtros com pneu.

WRIGHT et al. (1997) reportaram que a perda de carga nos biofiltros de composto foi inferior a 10 mmH₂O num leito de 1,8 m após 250 dias de operação.

DESHUSSES (1997) reportou uma perda de carga inferior a 50 mmH₂O num leito de 1,5 m.

Segundo SINGH et al. (2006) a perda de carga máxima num biofiltro de composto, para qualquer carga de tolueno foi de 29 mmH₂O .

FIGURA 73 - PERDA DE CARGA DOS FILTROS NO TERCEIRO EXPERIMENTO



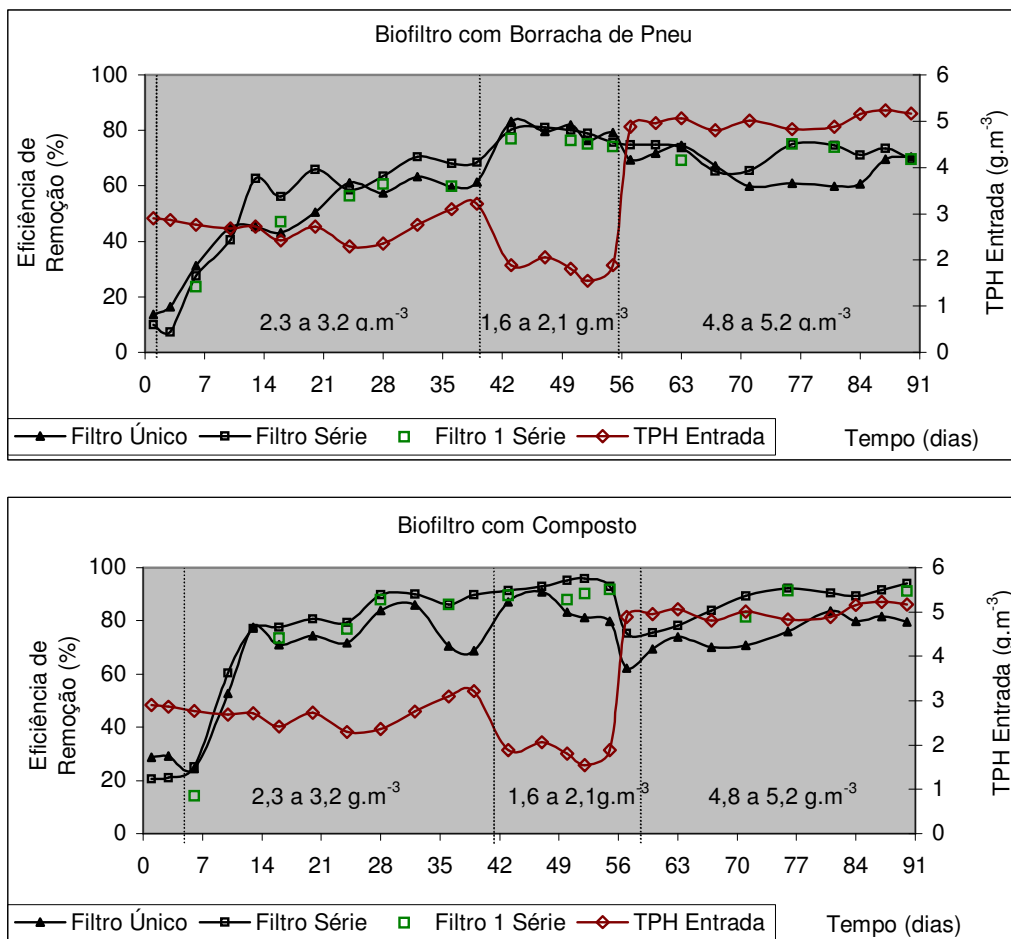
Para facilitar a discussão dos demais dados, os resultados dos sete meses de operação foram divididos, nos itens 7.4.2.1 a 7.4.2.3.

7.4.2.1. Biofiltração de Vapores de Gasolina C

Este estudo teve duração de 90 dias e a alimentação de contaminantes de vapores de gasolina C variou de 1,9 a 5 g.m⁻³ (figura 74). Durante 40 dias a concentração média de TPH na entrada do filtro foi de 2,8 g.m⁻³, diminuindo para 1,9 g.m⁻³ por 15 dias e aumentando para 5 g.m⁻³ até o final.

O objetivo desta variação foi avaliar a resposta do sistema ao aumento da carga, sendo que durante todo o estudo o EBRT foi mantido constante.

FIGURA 74 – ACOMPANHAMENTO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS BIOFILTROS TRATANDO VAPORES DE GASOLINA C DO TERCEIRO EXPERIMENTO (ESTUDO 1)



O tempo de aclimação dos filtros foi de três e sete dias para pneu e composto, respectivamente. Em seguida foi observado o aumento regular na ER dos reatores, atingindo 96% para o composto em série, em 50 dias de operação, e 81% para o pneu em série, após 45 dias.

A tabela 22 apresenta os cálculos de performance dos biofiltros nesta etapa.

Nos filtros com composto, o biofiltro em série apresentou maior ER do que o filtro único. Durante todas as etapas foi verificado que a primeira coluna das unidades em série era responsável pela maior parte (composto) ou totalidade (borracha de pneu) da ER destes biofiltros. Isto influenciou nos cálculos da capacidade de eliminação dos filtros, que leva em conta seu volume total. Os valores de EC dos biofiltros em série foram menores, mesmo a ER deles tendo sido maior.

TABELA 22 - PARÂMETROS DA PERFORMANCE DOS FILTROS NO ESTUDO 1 - EXPERIMENTO 3 - GASOLINA C

		Cin g.m ⁻³	OL g.m ⁻³ .h ⁻¹	Cout g.m ⁻³	ER %	EC g.m ⁻³ .h ⁻¹
DIA 39	Composto	3,22	56,8	1,01	69	39,0
	Composto Série		28,4	0,33	90	25,5
	CPS - 1		56,8	0,43	87	49,2
	Pneu		56,8	1,24	61	34,9
	Pneu Série		28,4	1,01	69	19,5
	PS - 1		56,8	1,24	61	34,9
DIA 55	Composto	1,89	33,4	0,38	80	26,6
	Composto Série		16,7	0,13	93	15,5
	CPS - 1		33,4	0,15	92	30,7
	Pneu		33,4	0,39	79	26,5
	Pneu Série		16,7	0,46	76	12,6
	PS - 1		33,4	0,49	74	24,7
DIA 90	Composto	5,17	91,2	1,05	80	72,7
	Composto Série		45,6	0,30	94	43,0
	CPS - 1		91,2	0,45	91	83,3
	Pneu		91,2	1,53	70	64,2
	Pneu Série		45,6	1,57	70	31,8
	PS - 1		91,2	1,57	70	63,5

Cin concentração de vapores de gasolina na entrada dos biofiltros

Cout concentração de vapores de gasolina na saída dos biofiltros

OL carga de contaminante no sistema

ER eficiência de remoção de contaminantes

EC capacidade de eliminação

TPH hidrocarbonetos totais de petróleo

PS - 1 primeira coluna do biofiltro pneu em série

CPS - 1 primeira coluna do biofiltro composto em série

Nos filtros de NAMKOONG, PARK e VANDERGHEYNST (2003) a eficiência de remoção de TPH manteve-se em torno de 80% (variando de 60 a 90). Quando a concentração era de 720 mg BTEX.m⁻³, cerca de 80-100% eram removidas nos 50 cm iniciais do filtro, fenômeno que foi atribuído à maior população microbiana encontrada nessa parte do filtro, em consequência da maior disponibilidade de alimento.

Os melhores valores de EC foram obtidos com os biofiltros de composto 83,3 e 72,7 g.m⁻³.h⁻¹ para a primeira coluna do filtro em série e para o filtro único, respectivamente.

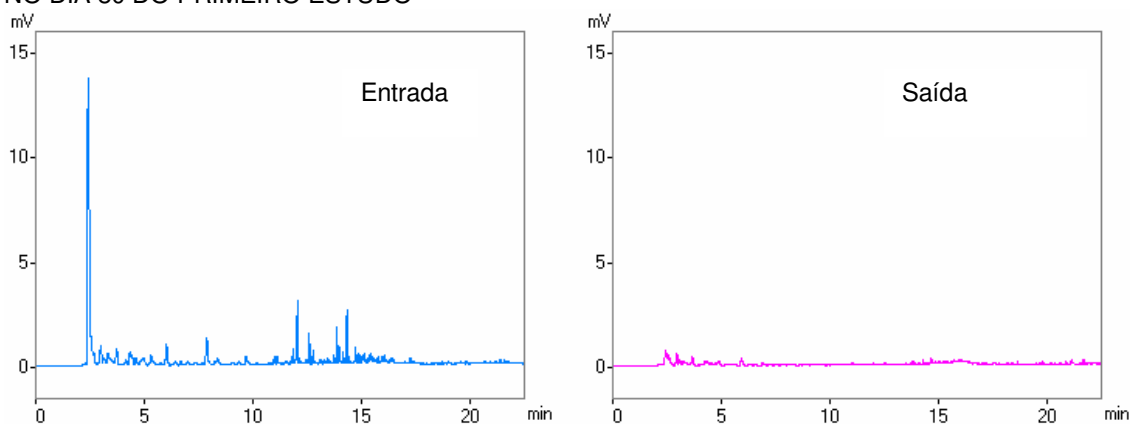
A primeira coluna do filtro de pneu em série funcionou como uma duplicata do filtro com uma coluna, o que não aconteceu com o composto, que apresentou variação de 11 a 18% entre os sistemas.

A diminuição na OL, de $56,8 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ para $33,4 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, favoreceu a ER de todos os filtros.

O aumento da carga de contaminante desestabilizou inicialmente os biofiltros de composto; entretanto, ao final do experimento eles já apresentavam a mesma ER atingida com a menor carga (dia 55). Apesar de ter sido menos afetado com o aumento da carga, o filtro com borracha de pneu manteve a ER de 70% até o final deste estudo.

Em solo ou composto a biofiltração acontece a partir de microrganismos autóctones ao suporte, ocorrendo ao longo do processo uma seleção natural. Os microrganismos presentes no composto adaptaram-se rapidamente aos vapores de gasolina, provavelmente em virtude da presença de etanol, que é facilmente assimilado pelos microrganismos. Sua biodegradação também pode ter influenciado na remoção dos demais constituintes da gasolina, através de cometabolismo ou do aumento da solubilidade no biofilme (efeito de co-solvência).

FIGURA 75 - CROMATOGRAMA MOSTRANDO A REMOÇÃO DO FILTRO COMPOSTO EM SÉRIE NO DIA 80 DO PRIMEIRO ESTUDO

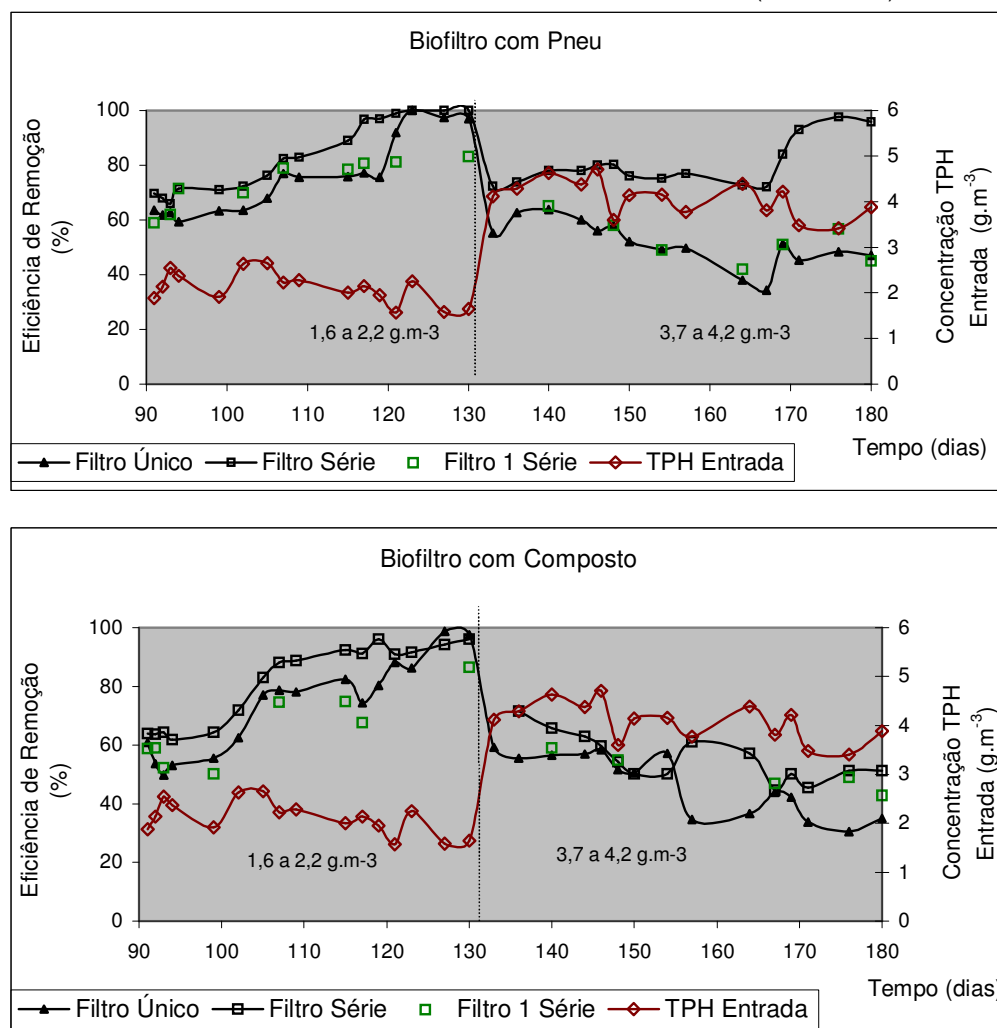


É possível verificar nos cromatogramas da figura 75 a remoção dos compostos pela diminuição da área dos picos, inclusive dos compostos mais pesados, que são os que demoram mais para serem eluídos da coluna.

7.4.2.2. Biofiltração de Vapores de Gasolina A

Com 90 dias, os filtros passaram a ser alimentados com vapores de gasolina A (figura 76), tendo sido mantida a concentração média de $1,9 \text{ g.m}^{-3}$ durante 40 dias e depois de $4,0 \text{ g.m}^{-3}$ até o final do experimento.

FIGURA 76 – ACOMPANHAMENTO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS BIOFILTROS TRATANDO VAPORES DE GASOLINA A DO TERCEIRO EXPERIMENTO (ESTUDO 2)



No estudo com gasolina A o tempo de aclimação do biofiltro composto em série foi de 14 dias, semelhante a NAMKOONG, PARK e VANDEGHEYNST (2003), mas o dobro observado para a gasolina C. No acompanhamento *in-situ* feito por

SINGLETON e KANT¹⁴ (apud SWANSON, LOHER e FELLOW, 1997) o tempo de aclimação foi de 30 dias.

A ausência do etanol, como fonte de carbono mais facilmente assimilada pelos microrganismos e co-solvente de outras substâncias, pode ter ocasionado este maior tempo de adaptação.

Entretanto, depois de 40 dias de operação, os biofiltros tratando 1,65 g.m⁻³ de vapores de gasolina A apresentaram ER maior do que com a 1,89 g.m⁻³ gasolina C. A baixa capacidade de adsorção de gasolina A no composto indica que toda a ER verificada era decorrente da atividade microbiana.

TABELA 23 - CÁLCULOS DA PERFORMANCE DOS BIOFILTROS NO ESTUDO 2 - EXPERIMENTO 3 - GASOLINA A

		Cin g.m ⁻³	OL g.m ⁻³ .h ⁻¹	Cout g.m ⁻³	ER %	EC g.m ⁻³ .h ⁻¹
DIA 130	Composto	1,65	29,1	0,04	98	28,4
	Composto Série CPS - 1		14,6	0,07	96	13,9
			29,1	0,22	87	25,2
	Pneu		29,1	0,05	97	28,2
	Pneu Série PS - 1		14,6	0,00	100	14,6
			29,1	0,28	83	24,2
DIA 180	Composto	3,88	68,5	2,52	35	24,0
	Composto Série CPS - 1		34,2	1,89	51	17,6
			68,5	2,22	43	29,3
	Pneu		68,5	2,05	47	32,3
	Pneu Série PS - 1		34,2	0,16	96	32,8
			68,5	2,13	45	30,9
Cin	concentração de vapores de gasolina na entrada dos biofiltros					
Cout	concentração de vapores de gasolina na saída dos biofiltros					
OL	carga de contaminante no sistema					
ER	eficiência de remoção de contaminantes					
EC	capacidade de eliminação					
TPH	hidrocarbonetos totais de petróleo					
PS - 1	primeira coluna do biofiltro pneu em série					
CPS - 1	primeira coluna do biofiltro composto em série					

Na menor concentração de gasolina A as ER dos primeiros filtros em série foram iguais àsquelas dos filtros com uma coluna.

Contudo, diferentemente do observado para a gasolina C, nas concentrações mais altas a utilização da segunda coluna no sistema em série aumentou a ER dos

¹⁴ SINGLETON, B.; KANT, W. Three case studies of biofiltration for the removal of BTX compounds, H₂S and organic reduced sulfur compounds. In: **Proceedings of the 88th Annual Meeting of Air and Waste Management Association**, 1995.

filtros, duplicando o valor no caso do pneu. Isto provavelmente se deve ao maior tempo de residência do contaminante no filtro, principalmente no caso do composto que possui baixa capacidade de adsorver este combustível.

Os resultados mostram que a troca da gasolina afetou de maneira significativa a ER do biofiltro com composto, que caiu 30% apesar diminuição da OL de 5 g.m^{-3} (gasolina C) para $1,65 \text{ g.m}^{-3}$ (gasolina A). Esta redução na eficiência dos filtros provavelmente ocorreu em virtude:

1. da ausência de etanol nos vapores da gasolina A, exigindo nova adaptação microbiana para degradação dos outros constituintes, mais concentrados e tóxicos e menos disponíveis ao biofilme na ausência do álcool;
2. da menor capacidade de adsorção de vapores de gasolina A deste suporte .

A alteração no tipo da gasolina não afetou a ER dos filtros com borracha de pneu, que manteve-se entre 70-75%. Este fato, contrário ao que foi observado para o composto, pode ser consequência:

1. da presença única de microrganismos degradadores de vapores de gasolina neste suporte, sendo, neste caso, influenciados somente pela OL do sistema, visto que já estão adaptados ao tipo de contaminante;
2. da alta capacidade de adsorção deste suporte que manteve a ER mesmo tendo ocorrido uma diminuição na atividade microbiana.

Após trinta dias de alimentação de gasolina A o biofiltro com pneu em série atingiu ER de 100%, valor que até então não tinha sido observado. O aumento progressivo na eficiência deste bioreator parece decorrente da longa adaptação dos microrganismos aos constituintes mais persistentes e tóxicos da gasolina, entre eles os monoaromáticos e os alcanos de menor peso molecular.

O aumento da carga de TPH da gasolina A provocou inicialmente expressiva diminuição na remoção dos dois suportes.

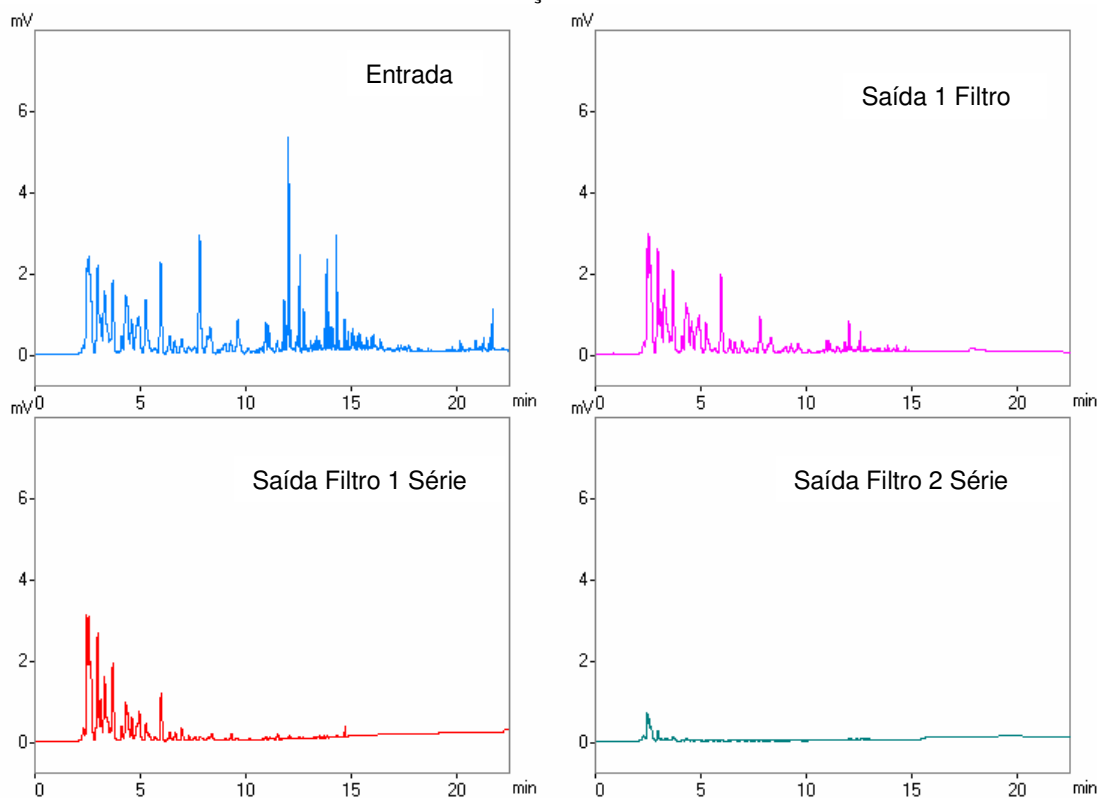
A diminuição nas eficiências dos filtros podem ter sido resultado de: limitação cinética, decorrente do aumento da concentração do contaminante; formação de caminhos preferenciais do gás, pelo acúmulo de biomassa ou compactação do meio; limitação de nutrientes e umidade e toxicidade dos metabólitos gerados. Contudo, foi possível observar que após nova aclimação a ER voltou a subir.

O biofiltro com borracha em série manteve a ER de 70% por 30 dias, mesmo valor observado para filtração de altas concentrações de gasolina C e, depois desta nova fase de adaptação, voltou a apresentar aumento atingindo 98% ao final do experimento (figura 76)

As repetidas fases de adaptação observadas refletem uma aclimação microbiana em nível de metabolismo e/ou em relação à predominância de espécies nos reatores, sendo comuns em sistemas biológicos submetidos a estresse decorrente de alterações em parâmetros operacionais.

No decorrer dos estudos foi percebido nos cromatogramas (figura 77) que os compostos de degradação mais difícil eram os de menor peso molecular, como também foi reportado por LESON e SMITH (1997) e SOLANO-SERENA et al. (1999).

FIGURA 77 - CROMATOGRAMA COM A REMOÇÃO DOS FILTROS DE PNEU NO DIA 178



Entre os hidrocarbonetos de petróleo os aromáticos geralmente são degradados em biofiltros de maneira mais eficiente do que os alifáticos e cicloparafinas, ou seja, eles requerem menor tempo de residência para atingirem a

mesma ER nas mesmas condições (LESON e SMITH, 1997). Os monoaromáticos da gasolina (BTEX) são os compostos mais solúveis, facilitando sua biodegradação (SOLANO-SERENA et al., 1999).

A redução da ER dos filtros de composto, após o aumento na carga, fez com que a possibilidade de entupimento fosse cogitada, decorrente da compactação do meio ou de crescimento excessivo de biomassa; contudo, os resultados da perda de carga não refletiam esta hipótese.

A baixa ER de biofiltro com composto tratando altas cargas de vapores de gasolina A também foi reportada por NAMKOONG, PARK e VNDERGHEYNST (2004). Para o tempo de retenção de 4 min a ER variou de 95% ($0,8 \text{ g.m}^{-3}$) a 60% ($4,8 \text{ g.m}^{-3}$).

Os resultados dos filtros de pneu tratando gasolina A foram promissores. WRIGHT et al. (1997), numa situação de SVE real obteve ER entre 60 e 70%, num biofiltro de composto tratando vapores de gasolina, entre os dias 23 a 115 com entrada de TPH entre $0,8$ e $1,5 \text{ g.m}^{-3}$ e EBRT 2,7 min. Somente após a instalação de duas unidades em série a ER subiu para 80- 100%.

A melhor EC do sistema tratando vapores de gasolina sem álcool ocorreu no biofiltro de borracha em série: $32,8 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, sendo a OL de $34,2 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ e a ER de 96%. Este valor é:

- maior do que os reportados por NAMKOONG, PARK e VNDERGHEYNST (2004)
 - EC $24 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, para a OL de $40 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ mas ER 80% e WRIGHT et al. (1997) - EC $26 \text{ mg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$;
- similar ao de LESON e SMITH (1997) - EC de $34 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ para a OL de $60 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, com ER (estimada) 60%;
- menor do que o de Medina¹⁵ et al. (apud SWANSON, LOHER e FELLOW, 1997)
- EC de $40,9 - 45,7 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ para a OL de $48,1 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ e ER 85-95%.

Considerando os tempos de adaptação verificados nas outras fases para os filtros com composto, admite-se que nas condições deste estudo somente cargas mais baixas de gasolina A poderiam ser aplicadas ou, então, que seria necessário

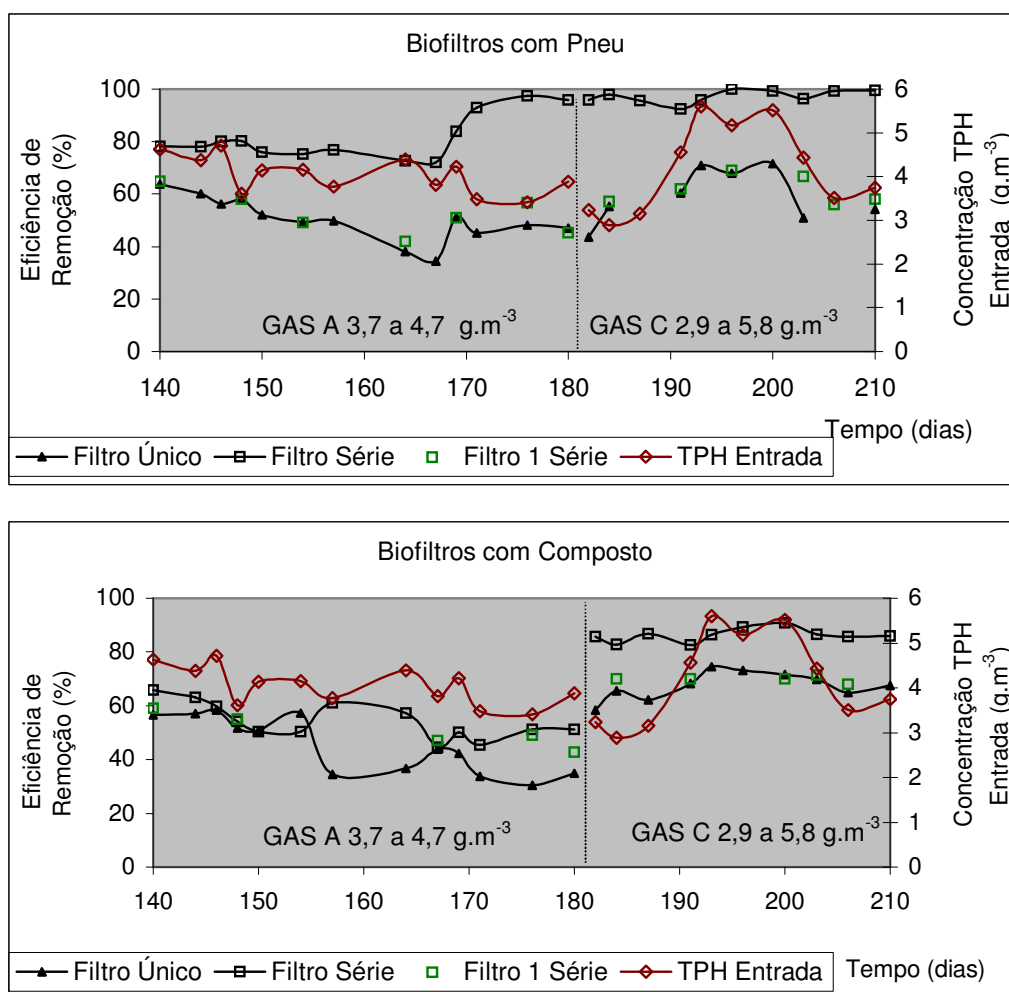
¹⁵ MEDINA, V. F.; WEBSTER, T.; RAMARATNAM, M.; HODGE, D. S.; DEVINNY, J. S. Treatment of soil vapour extraction off-gases by GCA based on biological filtration. In: **Proceedings of the Am. Chem. Soc. Div. of Ind. and Eng. Chem. Spec. Symp. for Emerging Technologies for Hazardous Waste Treatment.**

um número maior de unidades em série para, conseguir maiores ER através do aumento no tempo de residência.

7.4.2.3. Re-Alimentação dos Filtros com Vapores de Gasolina C

Com objetivo de averiguar o motivo da diminuição da eficiência do biofiltro de composto tratando vapores de gasolina A e observar o comportamento do biofiltro com pneu frente à uma nova variação do tipo de gasolina, a partir do dia 180 o sistema foi re-alimentado com vapores de gasolina C. A carga de alimentação foi mantida por 28 dias em concentrações que variaram entre 2,9 e 5,1 g.m⁻³ (figura 78).

FIGURA 78 – ACOMPANHAMENTO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS BIOFILTROS TRATANDO VAPORES DE GASOLINA A E C DO TERCEIRO EXPERIMENTO (ESTUDOS 2 E 3)



Para desconsiderar a possibilidade do favorecimento da biodegradabilidade da gasolina C em virtude da menor concentração de compostos tóxicos, pela presença do etanol, foi definida como padrão uma concentração ao redor de 5 g.m^{-3} . Esta concentração não foi mantida estável em consequência de problemas operacionais.

Imediatamente após à troca da gasolina ocorreu a recuperação na eficiência do filtro com composto. Este resultado indica que a diminuição na ER observada anteriormente foi causada pela:

1. maior toxicidade da gasolina A aos microrganismos, quando alimentada na concentração de 4 g.m^{-3} ;
2. menor disponibilidade do contaminante aos microrganismos, função da menor dissolução e adsorção no suporte;

O bioreator em série com borracha não teve a ER afetada pela nova troca na gasolina, mantendo-se estável com a manutenção da carga.

Como aconteceu para a gasolina A, nesta etapa do estudo com gasolina C a ER da segunda coluna do filtro em série contribuiu para um aumento na eficiência do sistema. Os resultados dos filtros único e primeira coluna da série foram similares

A primeira coluna dos filtros em série apresentou-se como uma duplicata do filtro operando com uma coluna (tabela 24) , sendo que a segunda coluna aumentou a eficiência deste sistema, fazendo com que os filtros em série apresentassem maior ER.

TABELA 24 - CÁLCULOS DA *PERFORMANCE* DOS BIOFILTROS NO ESTUDO 3 - EXPERIMENTO 3 - GASOLINA C

		Cin g.m ⁻³	OL g.m ⁻³ .h ⁻¹	Cout g.m ⁻³	ER %	EC g.m ⁻³ .h ⁻¹
DIA 210	Composto	3,51	61,9	1,23	65	40,2
	Composto Série		31,0	0,51	85	26,5
	CPS - 1 Col		61,9	1,12	68	42,2
	Pneu		61,9	1,61	54	33,5
	Pneu Série		31,0	0,02	99	30,8
	PS - 1 Col		61,9	1,57	55	34,2

Cin concentração de vapores de gasolina na entrada dos biofiltros

Cout concentração de vapores de gasolina na saída dos biofiltros

OL carga de contaminante no sistema

ER eficiência de remoção de contaminantes

EC capacidade de eliminação

TPH hidrocarbonetos totais de petróleo

PS - 1 primeira coluna do biofiltro pneu em série

CPS - 1 primeira coluna do biofiltro composto em série

As melhores EC desta etapa do experimento foram de 26,5 e 30,8 g.m⁻³.h⁻¹ para composto e pneu em série, respectivamente.

Em unidades operando com entrada vapores de gasolina maiores do que 4 g.m⁻³, a biofiltração dos vapores de gasolina C ocorreu mais facilmente do que de gasolina A (figura 78). Estes resultados devem ser confirmados em novas pesquisas.

Estes resultados diferem daqueles de biorremediação de gasolina em solos e aquíferos, nos quais a presença do etanol tornou a gasolina C mais persistente à biodegradação (CORSEIUL e MARINS, 1997; CORSEIUL e DAL MOLIN MARINS, 1998; CORSEIUL e FERNANDES, 1999).

Por ser uma fonte de carbono mais facilmente assimilada pelos microrganismos, nestes ambientes o etanol provoca a diminuição ou depleção dos aceptores finais de elétrons e a conseqüente persistência dos demais compostos presentes na mistura. Além disto, a gasolina é um hidrocarboneto NAPL (*non-aqueous phase liquid*), ou seja, leve, insolúvel em água e que tende a se espalhar lateralmente quando em contato com uma zona saturada. O etanol atua como co-solvente dos compostos da gasolina em água, entre eles os monoaromáticos, aumentando a pluma de contaminação pela maior percolação dos componentes em ambientes úmidos ou saturados. Essa maior velocidade na percolação em solos úmidos também faz com que o tempo de contato entre o contaminante e os

microrganismos capazes de fazer a biorremediação seja menor. Todos estes fatores contribuem para a maior persistência da gasolina tipo C em solos e aquíferos.

Na biofiltração esta limitação ou depleção dos aceptores finais de elétrons não acontece, porque, desde que operado corretamente, o processo é aeróbico. Além disso, outros aceptores finais de elétrons, como nitratos e sulfatos, podem ser adicionados à solução de umidificação do sistema.

Diferentemente do que acontece em sistemas sub-superficiais, na biofiltração o efeito de co-solvência do etanol acaba sendo interessante, porque favorece a dissolução dos componentes da gasolina no biofilme e a adsorção no suporte, aumentando o tempo de residência dos compostos no filtro e tornando-os mais disponíveis à biodegradação.

Ao final dos experimentos (figura 79) os filtros com material inerte apresentavam maior crescimento na parte inferior, enquanto aqueles com composto tinham maior crescimento na parte superior.

FIGURA 79 - FOTOGRAFIA DOS BIOFILTROS NO FINAL DOS EXPERIMENTOS

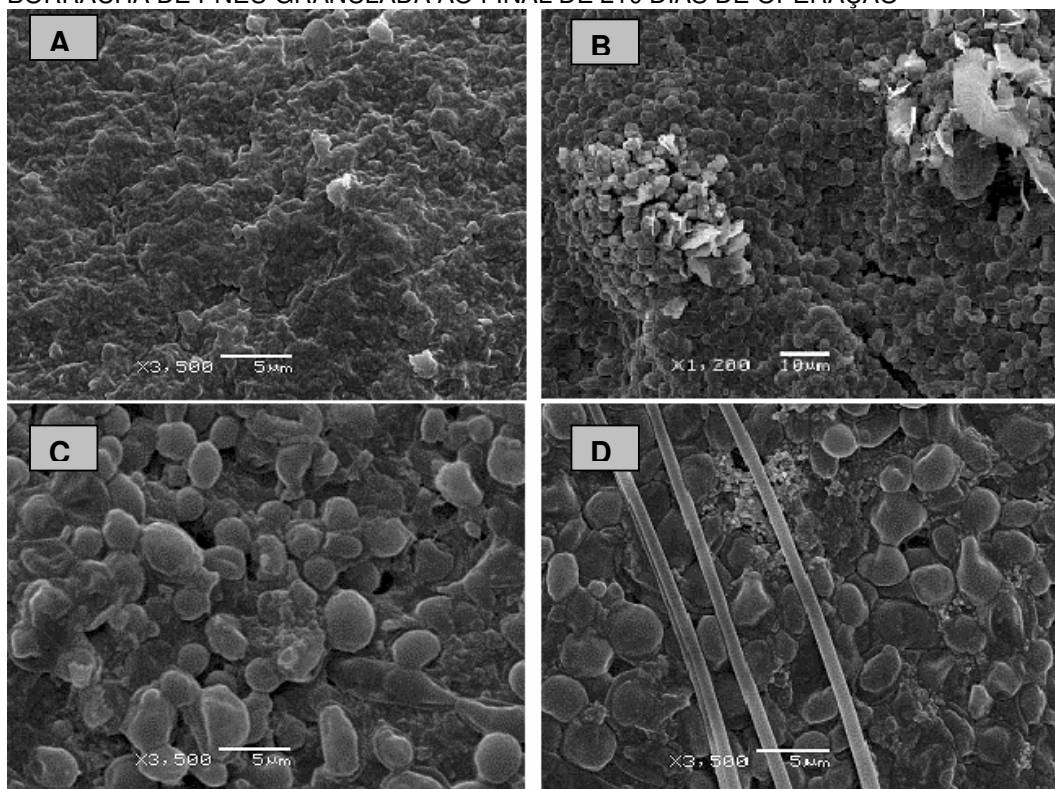


Outros estudos também reportaram o maior crescimento microbiano em biofiltros de composto na área de entrada dos contaminantes (LESON e SMITH, 1997; NAMKOONG, PARK e VANDERGHEYNST, 2003), normalmente associado à maior disponibilidade de nutrientes.

Nas unidades com pneu o maior desenvolvimento aconteceu na base dos filtros, devido à maior concentração de umidade neste local; portanto, em estudos futuros com este suporte sugere-se a aplicação de fluxo de ar ascendente ou, ainda, umidificação diária já que o calor liberado pela atividade microbiana aumenta a desidratação dos leitos.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (figura 80) feita no pneu ao final do experimento mostrou a presença de diferentes grupos microbianos.

FIGURA 80 - FOTOGRAFIA DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO BIOFILTRO BORRACHA DE PNEU GRANULADA AO FINAL DE 210 DIAS DE OPERAÇÃO



Nota: Fotografias tiradas no Centro de Microscopia Eletrônica - UFPR

A) suporte - aumento 3.500 vezes

B) biofilme - aumento 1.200 vezes

C e D) biofilme - aumento 3.500 vezes

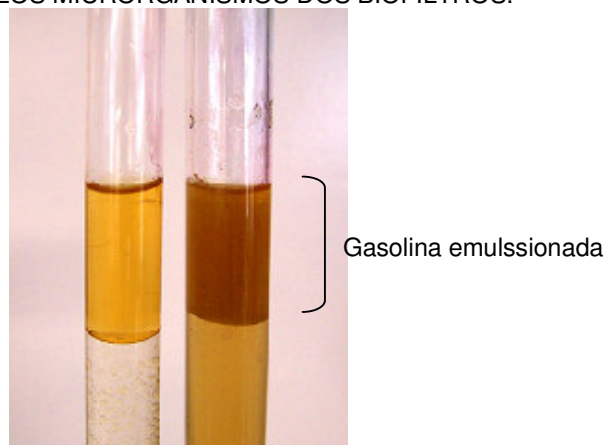
7.4.2.4. Caracterizações Finais

7.4.2.4.1. Biossurfactantes

Para degradarem compostos hidrofóbicos, como a gasolina, os microrganismos precisam produzir substâncias que diminuam as tensões interfaciais, possibilitando maior dissolução no biofilme.

O resultado da análise mostrou grande presença de biossurfactantes no percolado das colunas, tendo sido verificado o índice de emulssificação da gasolina A de 100% (figura 81).

FIGURA 81 - FOTOGRAFIA DO RESULTADO DA AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOSSURFACTANTES PELOS MICRORGANISMOS DOS BIOFILTROS.



Por serem compostos naturais e biodegradáveis os biossurfactantes são menos tóxicos às células do que os surfactantes sintéticos, e apresentam, também, a vantagem de poderem ser produzidos a partir de substratos renováveis.

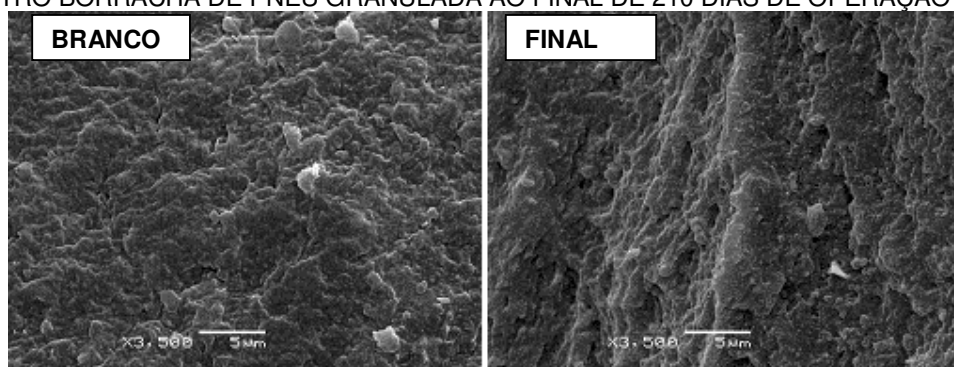
Atualmente, nos países industrializados, 70-75% dos surfactantes consumidos são de origem petroquímica. Entretanto, o crescimento da preocupação com o meio ambiente, combinado com legislações mais rigorosas, aceleram a procura por produtos naturais, como alternativa aos produtos existentes (NITSCHKE e PASTORE, 2002). A sua utilização se concentra na indústria de alimentos, produtos de limpeza (sabões e detergentes), petróleo, cosméticos e produtos de higiene.

A comprovação da produção de biossurfactantes pelas cepas presentes no biofiltro e o excelente resultado devem estimular novas pesquisas na área, avaliando também a ação destes microrganismos em áreas impactadas com gasolina.

7.4.2.4.2. Análise da borracha

A análise microscópica da borracha de pneu ao final dos sete meses mostrou que aparentemente não houve mudança na estrutura do suporte, por ação microbiana ou dos vapores de gasolina (figura 82).

FIGURA 82 - FOTOGRAFIA DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO SUPORTE DO BIOFILTRO BORRACHA DE PNEU GRANULADA AO FINAL DE 210 DIAS DE OPERAÇÃO



NOTA: Fotografias tiradas no Centro de Microscopia Eletrônica - UFPR, aumento de 3.500 vezes

A pirólise da amostra (branco) e do biofiltro de pneu (após 7 meses de operação) resultaram, respectivamente, nas frações: líquido 42,65 e 40,7%; sólido 36,55 e 39,47% e gás 20,8 e 19,83%. Estes resultados mostram que não houve alteração na estrutura da borracha, confirmando o que foi observado por MEV.

7.4.2.4.3. Caracterização morfológica do fungo filamentososo observado nos filtros

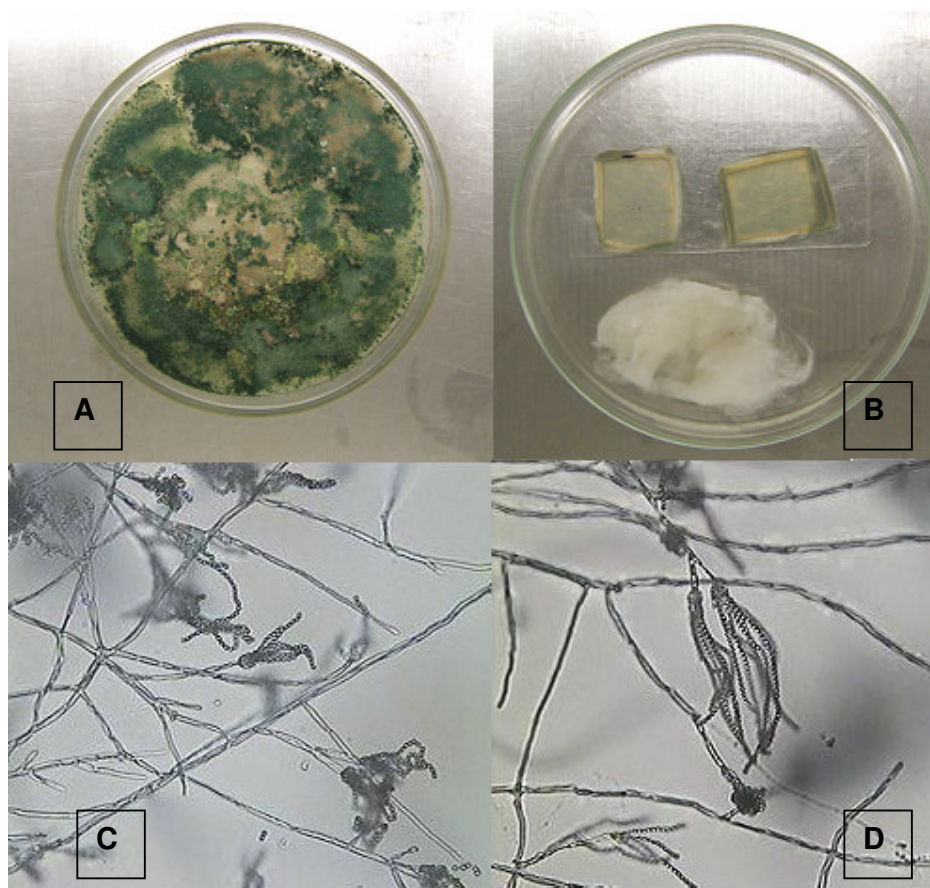
Amostras do fungo filamentososo branco observado em todos os filtros (figura 79) indicaram que ele possui hifas septadas e pertence ao gênero *Penicillium* (figura 83); contudo, uma caracterização mais detalhada deve ser conduzida com este

microrganismo em estudos futuros, buscando avaliar, por exemplo, qual é a sua participação na eficiência dos filtros.

O gênero *Penicillium* pertence ao grupo dos deuteromicetos, ou seja, fungos imperfeitos, cuja etapa sexual de reprodução não é conhecida. Apresentam hifas septadas e os conidióforos na forma de pincéis.

Em ágar Czapek-Dox o fungo apresentou crescimento rasteiro, com hifas brancas e esporos verdes. A mudança na coloração de fungos filamentosos durante o crescimento em placas (neste caso de branco nos filtros, para verde nas placas) provavelmente é consequência dos nutrientes disponíveis, da fonte de carbono e das condições de cultivo (TORTORA, FUNKE e CASE, 2000).

FIGURA 83 - FOTOGRAFIA DO CULTIVO DO FUNGO FILAMENTOSO ISOLADO DOS BIOFILTROS



A) Cultivo em ágar Czapek-Dox, 30°C por 5 dias

B) Microcultivo em lâminas com ágar Czapek-Dox, 30°C por 5 dias

C e D) Fotografia dos microcultivos feita com aumento de 400 vezes em microscópio ótico.

7.4. 3. CONCLUSÃO

Os cálculos das saturações dos suportes com vapores de gasolina, feitos a partir dos dados das curvas de adsorção, indicaram que este não foi o único mecanismo responsável pelas ER dos filtros. Contudo, este parâmetro pode ter influenciado na maior estabilidade observada na eficiência do filtro com borracha de pneu durante a troca para a gasolina A.

A perda de carga observada nos filtros após 210 dias de operação estava condizente com dados da literatura.

O pH dos leitos manteve-se neutro, indicando que, apesar da alta carga orgânica, não estava havendo limitação de oxigênio nos filtros, o que ocasionaria fermentação e produção de ácidos.

Considerando os resultados de pH dos estudos anteriores, a aeração de $200\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e os tempos de residência avaliados (3,4 e 6,8 min) mostraram-se adequados ao desenvolvimento da pesquisa.

Durante o primeiro estudo (gasolina C) as maiores ER dos filtros em série foram observadas nos primeiros filtros, tendo sido o melhor resultado atingido com filtro de composto em série (94%). Isto parece indicar que nas condições deste estudo a gasolina C pode ser tratada com EBRT aproximadamente 4 min.

No segundo experimento, o tempo de aclimação no filtro de composto para gasolina A ($2\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) foi de 14 dias, o dobro do verificado para a gasolina C. Isto provavelmente ocorreu em virtude da maior concentração de substâncias de degradação mais difícil.

Além do tipo de gasolina a concentração de entrada também influenciou o desempenho dos filtros.

A redução na eficiência dos filtros com composto, observada no tratamento de vapores da gasolina A, provavelmente ocorreu em virtude: da ausência de etanol, exigindo nova adaptação microbiana para degradação dos outros constituintes, mais concentrados e tóxicos e menos disponíveis ao biofilme na ausência do álcool, e da menor capacidade de adsorção de vapores de gasolina A deste suporte.

Ao contrário do que foi observado para o composto a alteração da gasolina C para A não afetou a ER dos filtros com borracha de pneu, provavelmente devido à presença de microrganismos degradadores de vapores de gasolina mais específicos

e/ou à maior capacidade de adsorção de vapores neste suporte, que pode ter mantido a ER mesmo com a diminuição da atividade microbiana.

Os melhores resultados neste estudo foram:

- gasolina C: biofiltro em série com composto (alimentação = $5,17 \text{ g.m}^{-3}$, $EC = 43,0 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, $ER = 94\%$) e biofiltro em série com pneu (alimentação = $3,51 \text{ g.m}^{-3}$, $EC = 30,8 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, $ER = 99\%$);
- gasolina A: biofiltro com coluna única com composto (alimentação = $1,65 \text{ g.m}^{-3}$, $EC = 28,4 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, $ER = 98\%$) e biofiltro em série com pneu (alimentação = $3,88 \text{ g.m}^{-3}$, $EC = 32,8 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, $ER = 96\%$)

Nas condições deste estudo, nos biofiltros com composto a depuração dos vapores de gasolina C ocorreu mais facilmente do que daqueles de gasolina A. Diferentemente do que acontece em sistemas sub-superficiais o efeito de co-solvência do etanol parece ter sido importante na biodisponibilização dos compostos presentes na gasolina.

A análise da borracha de pneu ao final do experimento, por microscopia eletrônica de varredura, indicou a presença de diferentes grupos microbianos. O cultivo do fungo filamentoso branco, presente em todos os filtros, mostrou que ele pertence ao gênero *Penicillium*; contudo, para confirmação dos dados, outros procedimentos devem ser conduzidos, como também deve ser avaliada a participação deste microrganismos na ER do sistema.

Os resultados do teste de produção de biossurfactantes mostrou a potencialidade dos microrganismos presentes nos biofiltros em emulsionar gasolina, disponibilizando-a para sua degradação.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A biofiltração é uma opção biotecnológica utilizada industrialmente na Comunidade Européia e nos Estados Unidos para tratamento de emissões atmosféricas de compostos voláteis orgânicos e inorgânicos. No Brasil, investimentos nesta área poderiam refletir num avanço científico e tecnológico para o país, que passaria a desfrutar deste processo barato e eficiente. Há necessidade de capacitação profissional e de novas pesquisas, para desenvolvimento de *know-how* específico e voltado à solução dos problemas ambientais peculiares do nosso país.

A caracterização dos materiais mostrou-se uma etapa de fundamental importância, na escolha dos suportes e na compreensão dos processos que estavam influenciando no processo de biofiltração dos vapores de gasolina.

A utilização de resíduos como suportes em biofiltros é uma opção para diminuição dos impactos ambientais causados por suas disposições inadequadas.

As etapas de isolamento, cultivo e inoculação dos suportes, com microrganismos degradadores de vapor de gasolina cultivados em laboratório, mostrou-se apropriada para os biofiltros operando com materiais inertes. Estudos a longo prazo com composto (maior do que 30 dias) devem re-avaliar a necessidade de inoculação específica deste suporte.

O equipamento montado mostrou-se versátil e, após alguns ajustes, apropriado ao propósito da pesquisa. Para estudos futuros pequenas modificações foram sugeridas, diminuindo problemas de perda de carga, secagem do ar de entrada e estabilidade da temperatura.

A *performance* dos biofiltros desta pesquisa mostram a potencialidade da aplicação desta tecnologia no tratamento de vapores de gasolina emanados de diferentes fontes poluidoras, entre elas: áreas contaminadas em processo de remediação e vapores formados durante transporte, estocagem e comercialização deste combustível.

Os resultados indicam que, nas condições deste estudo, os filtros em série foram eficientes na biofiltração de vapores gasolina em concentrações de até 5 g.m^{-3} para o tipo C e de até 2 g.m^{-3} para o tipo A. Na biodegradação de vapores de

Gasolina A em concentrações de 5 g.m^{-3} somente o biofiltro com pneu mostrou-se eficiente.

Os vapores da gasolina C são mais facilmente biodegradados do que aqueles da gasolina A. Esta maior degradação provavelmente ocorre em consequência do aumento da solubilidade dos compostos no biofilme, causada pelo efeito de co-solvência do etanol, pela menor concentração de compostos tóxicos, pela maior adsorção dos contaminantes no suporte e, provavelmente, pela ocorrência de cometabolismo no reator.

Na biofiltração de vapores de gasolina A em concentrações de 5 g.m^{-3} houve influência positiva da maior capacidade de adsorção da borracha de pneu e da sua inoculação com microrganismos degradadores, selecionados em laboratório.

Como trabalhos futuros sugere-se:

- realizar novos estudos para comparação da biofiltração de vapores de gasolinas A e C, em escalas de laboratorial e piloto;
- utilizar como suporte casca de *Pinus* e/ou a mistura de borracha de pneu e composto;
- verificar a influência de outros parâmetros na performance do processo, como, por exemplo, a adição de diferentes concentrações de fontes de nitrogênio distintas, o tipo de fluxo (ascendente e descendente), a relação da aeração com a carga de contaminante;
- avaliar o tratamento de altas concentrações de contaminante aplicando filtros em série;
- identificar os microrganismos envolvidos no processo e as rotas metabólicas, buscando melhor compreensão e otimização do processo;
- Confirmar, por análise cromatográfica e espectrometria de massa, quais são os compostos mais persistentes na biofiltração de gasolinas A e C;
- avaliar a biofiltração de outros poluentes atmosféricos;
- avaliar *in-situ* os diferentes parâmetros operacionais de uma unidade piloto;
- pesquisar a produção de biossurfactantes a partir dos microrganismos presentes nos biofiltros e, a partir de simulação em laboratório, avaliar a capacidade dos microrganismos em remediar uma área contaminada.

REFERÊNCIAS

- ABUMAIZAR, R.J.; KOCHER, W.; SMITH, E.H. Biofiltration of BTEX contaminated air streams using compost-activated carbon filter media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 60, p. 111–126, 1998.
- ACUÑA, M. E.; VILLANUEVA, C.; CÁRDENAS, B.; CHRISTEN, P.; REVAH, S. The effect of nutrient concentration on biofilm formation on peat and gas phase toluene biodegradation under biofiltration conditions. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 7-13, 2002.
- ACUÑA, M. E.; PEREZ, F.; AURIA, R.; REVAH, S. Microbiological and kinetic aspects of a biofilter for the removal of toluene from waste gases. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 63, n. 2, p. 175-184, April 1999.
- ACUÑA, M. E.; AURIA, R.; PINEDA, J.; PÉREZ, F.; MORALES, M.; REVAH, S. Studies on the microbiology and kinetics of biofilter used to control toluene emissions. **In: Proceedings of the 89th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association**, Nashville Tennessee. A235. 8 p. June, 1998.
- AIZPURU, A.; DUNAT, B.; CHRISTEN, P.; AURIA, R.; GARCÍA-PEÑA, I.; REVAH, S. Fungal Biofiltration of Toluene on Ceramic Rings. **Journal of Environmental Engineering**, p. 396-402, March, 2005.
- ALBA J.; CONDE, E.; PEREZ-GUEVARA, F. Degradation of the main components of cellulose-paint thinner by the mould *Scopulariopsis brevicaulis* cultured on rice hulls. **Letters in Applied Microbiology**, v.37, p.7–11, 2003.
- ANDREONI, V.; ORIGGI, G.; COLOMBO, M.; CALCATERRA, E.; COLOMBI, A. Characterization of a biofilter treating toluene contaminated air. **Biodegradation**, v.7, p.397-404, 1997.
- ANIP, Associação Nacional das Indústrias de Pneumáticos. SOARES, V. **Anip recolherá 70 mil toneladas de pneus usados neste ano** . Disponível em <<http://www.anip.com.br>> Acessado- 20 SET 2006.
- ANP** - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS- RESOLUÇÃO ANP Nº 6, DE 24.2.2005 - DOU 25.2.2005.
- ARRIAGA, S.; MUNHOZ, R.; HERNANDEZ, S.; GUIEYSSE, B.; REVAH, S. Gaseous Hexane Biodegradation by *Fusarium solani* in Two LiquidPhase Packed-Bed and Stirred-Tank Bioreactors, **Environmental Science Technology**, v.40, p. 2390-2395, 2006.
- ARRIAGA, S.; REVAH, S. Removal of n-hexane by *Fusarium solani* with a gas-phase biofilter. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, n. 32, p.548–553, 2005.
- ASSUNÇÃO, R. S. **Avaliação das emissões de compostos orgânicos voláteis (vocs) em operações de carga e descarga de derivados líquidos de petróleo** Universidade Federal da Bahia Departamento de Hidráulica e Saneamento, Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria. Disponível em <www.teclim.ufba.br/curso/monografias/novas/Monografia_Rogério.pdf>
- ATLAS, R. M. Microbial hydrocarbon degradation-bioremediation of oil spills. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, n. 52, p 149-156, 1981.
- AURIA, R.; AYCAGUER, A. C.; DEVINNY, J. S. Influence of water content on degradation rates for ethanol biofiltration. **Journal of Air Waste Management Association**, v.48, n.1, p.65-70, 1998.

AWWA. AMERICAN WATER AND WASTEWATER ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and wastewater**, 19th ed., Washington, 1995.

BARONA, A.; ELIAS, A.; AMURRIO, A.; CANO, I.; ARIAS, R. Hydrogen sulphide adsorption on a waste material used in bioreactors. **Biochemical Engineering Journal**, v. 24, p. 79-86, 2005.

BARTON, J. W., VODRASKA, C. D., FLANARY, S. A., DAVISON, B. H. Partitioning of BTEX constituents and chlororganics in high biomass systems. **Environmental Progress**, v.22, n.2, p.95–102, 2003.

BECKER, M; RABE, R. Emission of fungal spores from a biofilter. In: **Proc. International Symposium on Biological Gas Cleaning**, p 221-224, Masstricht, 1997.

BELLI FILHO, P.; WOLFF, D. B.; CARVALHO, C. M. DE; COSTA, R. H. R. DA; RIBEIRO, L. G. Gestão de odores e biodesodorização em um sistema de tratamento de esgoto sanitário. i-013 -In: **XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**, 2000.

BELLON-MAUREL, V.; ORLIAC, O.; CHRISTEN, P. Sensors and measurements in solid state fermentation : a review. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 881-896, 2003.

BENDINGER, B.; KROPPESTEDT, H.; RIJNAARTS, H.; VAN LANGENHOVE, H. R.; OBERTHÜR, R. C.; ALTENDORF, K. Studies on the microbiology and the degradation capacities of a biofilter. In **Dechema Biotechnology Conferences**, p. 529-533, VCH Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1990.

BERTHE-CORTI, L.; FETZNER, S. Bacterial metabolism of n-alkanes and ammonia under oxic, suboxic and anoxic conditions. **Acta Biotechnol.**, v. 22, n. 3-4, p. 299-336, 2002.

BHAT T. R., VENKATARAMANI, D.; RAVI, V.; MURTY, C. V. S. An improved differential evolution method for efficient parameter estimation in biofilter modeling **Biochemical Engineering Journal** v.28, p.167–176, 2006.

BLEY JR, C. Controle de gases e odores com biofiltro. Disponível em <http://www.ecoltec.com.br/biotec_odores.htm> Acessado em 15/05/2005

BOHN, H. L. Biofilter media. In: **Proceedings of the 89TH Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association**. Nashville, Tennessee. 98-WP87A-01. 12 p. 1996.

BOHN, H. L. Biofiltration: design principles and pitfalls. In: **Proceedings of the 86th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association**. Denver, Colorado. June 93-TP52A.01. 12 p. 1993.

BOHN, H. Consider biofiltration for decontaminating gases. **Chemical Engineering Progress**, April, p. 34-40. 1992.

BONO, R.; SCURSATONE, E.; SCHILIRO, T.; GILLI, G. Ambient air levels and occupational exposure to benzene, toluene, and xylenes in northwestern Italy **J Toxicol Environ Health** A.28; v. 66, n. 6, p. 519-31, MAR, 2003.

BR DISTRIBUIDORA S.A. Dúvidas mais freqüentes. Disponível em <<http://www.br.com.br/>> Acessado em 25 JAN 2006.

BURGESS, J. E.; PARSONS, S. A.; RICHARD, M. S. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review. **Biotechnology Advances**, v. 19, p. 35-63, 2001.

CAMARGO, C. A. Perfil do setor. In: **Conservação de energia na indústria do açúcar e do álcool: manual de recomendação**. São Paulo: IPT. Cap 2, p.5-16, 1990.

CARERE, A.; ANTOCCIA, A.; CREBELL, R.; DI CHIARA, D.; FUSELLI, S.; IAVARONE, I.; ISACCHI, G.; LAGORIO, S.; LEOPARDI, P.; MARCON, F. Exposure to benzene and genotoxic effects among filling station attendants. **Epidemiol Prev.** v.19, n.62, p. 105-19, MAR, 1995.

CARMO, E. J. S.; SILVA-LOBO, V. L.; BASSINELLO, P. Z.; RINALDI, M. M.; OLIVEIRA, M. G. C. **Meio de cultura para quantificação de bactérias em farelo de arroz.** Disponível em EMBRAPA <www.cnpaf.embrapa.br/publicação/seriedocumentos/doc_196/trabalhos/CBC-TRAB_59-3.pdf> Acessado em JUL 2003.

CERMÁKOVA, A.; PÁČA, J.; AURIA, R.; SOCCOL, C. R. Biofiltration of toluene, ethanol and hexane by compost bed biofilter. In: **Proceedings of the 16th International Congress of Chemical and Process Engineering**, Praha, Czech Republic, 2004.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Licenciamento Ambiental de Postos e Sistemas Retalhistas de Combustíveis.** Disponível em <www.cetesb.gov.br> Acessado em 27 SET 2006.

CHAN, W-C; LIN, Z-Y. A process to prepare a synthetic filter material containing nutrients for biofiltration. **Bioresource Technology**, n.97, p.1927–1933, 2006.

CHITWOOD, D.; DEVINNY, J.; ARMSTRONG, C. Biological Treatment of Industrial Waste Air. **Vacuum Dehydration**, p. 22-25, June, 2000.

CHO, K. S.; ZHANG, L. HIRAI, M. SHODA, M. Removal characteristics of hydrogen sulfide and methanethiol by *Thiobacillus* sp. Isolated from peat in biological deodorization. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v.71, p.44-49, 1991.

CHOI, S-C.; OH, Y-S. Simultaneous removal of benzene, toluene and xylenes mixture by a constructed microbial consortium during biofiltration. **Biotechnology Letters**, v.24, p.1269–1275, 2002.

CHRISTEN, P.; DOMENECH, F.; MICHELENA, G.; AURIA, R.; REVAH, S. Biofiltration of volatile ethanol using sugar cane bagasse inoculated with *Candida utilis*. **Journal of Hazardous Materials**, B89, p. 253-265, 2002.

CHRISTEN, P. **Introduction à la biorremédiation des sols, des eaux et de l'air.** Material de aula, curso fornecido na Universidade Federal do Paraná, em JAN 1999.

COHEN, Y. Biofiltration – the treatment of fluids by microorganisms immobilized into the filter bedding material: a review. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 257-274, 2001.

CONCAWE. **VOC emissions from loading gasoline onto sea-going tankers in EU-15: control technology and cost-effectiveness.** Report No. 6/02. Brussels, 2002. <http://www.concawe.be>.

CONVERTI, A.; ZILLI, M. A biofiltração: uma tecnologia já afirmada no tratamento de emissões gasosas. In: **Proceedings of the VI SHEB**, 1999.

COOPER, D.; GOLDENBERG, B.G. Surface-active agents from two *Bacillus* species **Applied Environmental Microbiology**, n. 53. p. 224-229, 1987.

CORSEUIL, H. X.; ALVAREZ, J. J. Natural bioremediation of aquifer material contaminated with gasoline-ethanol mixtures. **Revista Microbiologia**, v. 27, n. 1, p. 19-26, São Paulo, 1996.

CORSEUIL, H. X.; HUNT, C. S.; SANTOS, R. C. F. dos; ALVAREZ, J. J. The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. **Water Resource**, v. 32, n. 7, p. 2065-2072, 1998.

CORSEIUL, H. X.; MARINS, M. M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave ? **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 2, n. 2, p. 50-54, 1997.

CORSI, R. L.; SEED, L. Biofiltration of BTEX: media, substrate and loading effects. **Environmental Progress**, v.14, n.3, p.151-158, 1995.

CUNHA, C. D. da; LEITE, S. G. F. Gasoline biodegradation in different soil microcosms. **Brazilian Journal of Microbiology**, São Paulo, v. 31, n. 1, Jan/Mar, 2000.

DAVISON, B. H., BARTON, J. W., KLASSON, K.T., FRANCISCO, A. B. Influence of high biomass concentrations on alkane solubilities. **Biotechnology and Bioengineering** v.68, n.3, p.279–284, 2000.

DE BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. Capítulo V - Métodos de Remoção de Cromo de Águas Residuais, v.2. **Métodos de Adsorção**. Disponível em <www.ipc.csic.es/gted/monografias/monografiasteneria/capituloV.htm> Acessado em 01 SET 2006.

DEC - DEPARTMENT OF ENVIRONMENT AND CONSERVATION. SIDNEY- AUSTRALIA Ambient Air Quality. Research Project (1996–2001). IDEC 2004/120

DELHOMÉNE, M-C.; BIBEAU, L.; HEITZ, M. A study of the impact of particle size and adsorption phenomena in compost-based biological filter. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 4999-5010, 2002.

DEN, W.; PIRBAZARI, M. Modeling and design of vapor-phase biofiltration for chlorinated volatile organic compounds. **AIChE Journal**, v. 48, n. 9, p. 2084-2103, September, 2002.

DESHUSSES, M. A. Biological air treatment in biofilters. **Environmental Biotechnology**, n.8, p. 335-339, 1997.

DEVER, S. A.; SWARBRICK, G. E.; STUETZ, R. M. Passive drainage and biofiltration of landfill gas: Australian field trial **Waste Management**, 2006. In Press. Disponível em <www.elsevier.com/locate/wasman>

DIKS R. M. M.; OTTENGRAF S. P. P.; VAN DEN OEVER A. H. C. The influence of NaCl on the degradation rate of dichloromethane by *Hyphomicrobium* sp. **Biodegradation**, v.5, p.129 – 141, 1994.

DU PLESSIS, C. A.; STRAUSS, J. M.; SEBAPAL E. M. T.; RIEDEL, C. H. Empirical Model for methane oxidation using a composted pine bark biofilter. **Fuel**, v.82, p.1359–1365, 2003.

EASTER, C.; QUIGLEY, C.; BURROWES, P.; WITHERSPOON, J.; APGAR, D. Odor and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 113, p. 93–104, 2005.

ERGAS S. J., SCHROEDER E. D., CHANG D. P. Y., MORTON, R. L., Control of volatile organic compound emissions using a compost biofilter, **Water Environmental Research**, v. 67, n.5, p.816–821, 1995.

EASTER, C.; QUIGLEY, C.; BURROWES, P.; WITHERSPOON, J.; APGAR, D. Odor and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 113, p. 93–104, 2005.

ELIAS, A.; BARONA, A.; ARREGUY, A.; RIOS, J.; ARANGUIZ, I.; PENAS, J. Evaluation of a packing material for the biodegradation of H₂S and product analyses. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 813-820, 2002.

ELMIRINI, H.; BREDIN, N.; SHAREEDEEN, Z.; HEITZ, M. Biofiltration of xylene emissions: bioreactor response to variations in the pollutant inlet concentration and gas flow rate. **Chemical Engineering Journal**, v. 100, p. 149-158, 2004.

ERGAS, S. J.; SCHROEDER, E. D.; CHANG, D. P. Y.; MORTON, R. L., Control of volatile organic compound emissions using a compost biofilter, **Water Environmental Research**, v. 67, n.5, p.816–821, 1995.

EWEIS, J. B.; ERGAS, S. J.; CHANG, D. P. Y.; SCHROEDER, E. D. Vapor-phase biological treatment. In: **Bioremediation Principles**. Ed WCB McGraw-Hill. pp. 237-261, 1998.

FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W. **Princípios elementares dos processos químicos**. 3ed. Editora Livros Técnicos Científicos, 2005.

FERNANDES, F.; ANDREOLI, C. **Manual prático para a compostagem de biossólidos**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES). Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, 1999.

FIEP - **Reciclagem de Pneus**. Boletim Informativo da Bolsa de Reciclagem, Sistema FIEP Ano I - Número 3 - JUL/AGO - 2001 . Disponível em< <http://www.cetsam.senai.br/bolsa>> acessado em 25 SET 2006.

FIORENZA, S.; WARD, C. H. Microbial adaptation to hydrogen peroxide and biodegradation of aromatic hydrocarbons. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 18, n. 2-3, p. 140-151, 1997.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3a. ed. Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, p.137-141, 1999.

GALARNEAU, D. A study on benzene exposure during vehicle refueling. **For Bureau of Chemical Hazards, Environmental Health Directorate, Health Protection Branch Health Canada** April 1999. Draft Report

GARCIA-PEÑA, E. I.; HERNÁNDEZ, S.; FAVELA-TORRES, E.; AURIA, R.; REVAH, S. Toluene biofiltration by the fungus *Scedosporium apiospermum* TB1. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 76, n. 1, p. 175- 184, 2001.

GEBERT, J.; GROENGROEFT, A. Passive landfill gas emission – Influence of atmospheric pressure and implications for the operation of methane-oxidising biofilters. **Waste Management**, v. 26, p.245–251, 2006.

GERRARD, A. M.; MISIACZEK, O.; PÁCA, J.; ROSSI, M. Measuring adsorption mass transfer coefficients in sterile biofilter beds. In: **Proceedings of the 16th International Congress of Chemical and Process Engineering**, Praha, Czech Republic, 2004.

GERRARD, A. M.; METRIS, A. V.; PÁCA, J. Economic design and operation of biofilters. **The Engineering Economist**, v. 45, n. 3, p. 259- 270, 2000.

GERSBERG, R. M.; KORTH, K. G.; RICE, L. E.; RANDALL, J. D.; BOGARDT, A. H.; DAWSEY, W. J.; HEMMINGSEN, B. B. Chemical and microbial evaluation of *in-situ* bioremediation of hydrocarbons in anoxic groundwater enriched with nutrients and nitrate. **World Journal Microbiology Biotechnology**, v. 11, n. 5, p. 549-558, 1995.

GERSON, D. F. The biophysics of microbial surfactants growth on insoluble substrates. In: **Surfactant Science Series, Biosurfactants: production, properties, applications**. Ed. Naim Kosaric e Marcel Dekker, New York USA, p 269-286, 1993.

GIODA, A.; SALESC, J. A.; CAVALCANTI, P. M. S.; MAIAC, M. F.; MAIAD LUIZ, F. P. G.; AQUINO NETO, F. R. Evaluation of air quality in volta redonda, the main metallurgical industrial city in Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 15, n. 6, p. 856-864, 2004.

GOVERNMENT OF BRITISH COLUMBIA, CANADA. Ministry of water, land and air protection: AIR QUALITY CODES, CRITERIA AND MORE: Gasoline Vapour Control Regulation Guide to Compliance. Last Updated: March 1996 Disponível em http://wlapwww.gov.bc.ca/air/cpr_files/gvcrgtc.html Ver internet air quality codes > Acessado em 22 ABR 2005

GRISHCHENKOV, V. G.; TOWNSEND, R. T.; MCDONALD, T. J.; AUTENRIETH, R. L.; BONNER, J. S.; BORONIN, A. M. Degradation of petroleum hydrocarbons by facultative anaerobic bacteria under aerobic and anaerobic conditions. **Process Biochemistry**, v. 35, n. 9, p.889-896, 2000.

HAKKOLA, M. A; SAARINEN, L. H. Customer exposure to gasoline vapors during refueling at service stations. **Applied Occupational and Environmental Hygiene**, v. 15, n. 9, p. 677–680, 2000.

HIATT, M. H. Bioconcentration factors for volatile organic compounds in vegetation. **Analytical Chemistry**, v.70, p.851-856, 1998.

HODGE, D. S.; DEVINNY, J. S. Determination of transfer rate constants and partition coefficients for air phase biofilters. **Journal of Environmental Engineering**, June, v. 123, p. 577-585, 1997.

HODGE, D. S.; DEVINNY, J. S. Modeling removal of air contaminants by biofiltration. **Journal of Environmental Engineering**, v. 121, n. 1, JAN 1995.

HODGE, D. S.; DEVINNY, J. S. Biofilter treatment of ethanol vapors. **Environmental Progress**, v. 13, n. 3, p. 167-173, 1994.

HOMMEL, R. K. Formation and physiological role of biosurfactants produced by hydrocarbon utilizing microorganisms. **Biodegradation**, n.1, p. 107-119, 1990.

HUESEMANN, M. H.; MOORE, K. O. Compositional changes during landfarming of weathered Michigan crude oil-contaminated soil. **Journal of Soil Contamination**, v. 2, n. 3, p. 245-264, 1993.

HUESEMANN, M. H.: Incomplete hydrocarbon biodegradation in contaminated soils: limitations in bioavailability or inherent recalcitrance? **Bioremediation Journal**, v. 1, n. 1, p. 27-39, 1997.

IJAH, U. J. J. Studies on relative capabilities of bacterial and yeast isolates from tropical soil in degrading crude oil. **Waste Management**, v. 18, n. 5, p. 293-299, 1998.

IKEMOTO, S.; JENNINGS, A. A.; SKUBAL, K. L. Modeling hydrophobic VOC biofilter treatment in the presence of nutrient stimulation and hydrophilic VOC inhibition. **Environmental Modelling & Software**, v. 21, p. 1387-1401, 2006.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria de Estado da Saúde, 1985.

IRANPOUR, R.; COX, H. H.; DESHUSSES, M. A.; SCHROEDER, E. D. Literature review of air pollution control biofilters and biotrickling filters for odor and volatile organic compound removal. **Environmental Progress**, v.24, n.3, 254-267, October, 2005.

JANG, J. H.; HIRAI, M.; SHODA, M. Effect of shutdown on styrene removal in a biofilter inoculated with *Pseudomonas* sp. SR-5. **Journal of Hazardous Materials**, B129, p. 223–227, 2006.

JIN, Y.; VEIGA, A. C.; KENNES, C. Performance optimization of the fungal biodegradation of α -pinene in gas-phase biofilter, **Process Biochemistry**, v. 41, p. 1722–1728, 2006.

JIN-YING, X.; HONG-YING, H.; HONG-BO, Z.; YI, Q. Effects of adding inert spheres into the filter bed on the performance of biofilters for gaseous toluene removal. **Biochemical Engineering Journal** v.23, p.123–130, 2005.

JORGENSEN, K. S.; PUUSTINEN, J.; SUORTTI, A. M. Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles. **Environmental Pollution**, v. 107, n. 2, p. 245-254, 2000.

JUTRAS, E. M.; SMART, C. M. RUPERT, R.; PEPPT, I. L.; MILLER, R. M. Field-scale biofiltration of gasoline vapors extracted from beneath a leaking underground storage tank. **Biodegradation**, v. 8, p. 31-42, 1997.

KLAPKOVÁ, E.; HALECKÝ, M.; FITCH, M.; SOCCOL, C. R.; PÁCA, J. Impact of biocatalyst and moisture content on toluene/xylene mixture biofiltration. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.49, n. 2, p. 347-352, MAR, 2006.

KENNES, C.; THALASSO, F. Waste gas biotreatment technology. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, n. 72, p. 303-319, 1998.

KENNES, C.; COX, H. H. J.; VEIGA, M. C.; DODDEMA, H. J. Continuous removal of benzene related compounds from waste gases. **Med Fac Landbouww Univ Gent**, v.60, n. 4b, p.2279-2284, 1995.

KHAMMAR, N.; MALHAUTIER, L.; DEGRANGE, V.; LENS, R.; FANLO, J-L. Evaluation of dispersion methods for enumeration of microorganisms from peat and activated carbon biofilters treating volatile organic compounds. **Chemosphere**, v. 54, p. 243-254, 2004.

KOMP, P.; MCLACHLAN, M. S. Interpecies variability of the plant/air partitioning of polychlorinated biphenyls. **Environmental Science Technology**, v. 31, p. 2944-2948, 1997.

KRISHNAYYA, A.V.; AGAR, J. G.; WONG, T. T.; NEVOKSHONOFF, B.; WARREN, R. Temperature effects on biofiltration of off-gases. **Assessment and Remediation of Contaminated Sites in Arctic and Cold Climates**, ed Edmonton, p:186-195, 1999.

LANGOLF, B. M.; KLEINHEINZ, G. T. A lava rock-based biofilter for the treatment of alpha-pinene, **Bioresource Technology**, n.97, p.1951–1958, 2006.

LAZARETTI, K. E. S.; BEAUX, M. R.; PIMENTEL, I. C.; TALAMENI, A.; GABARDO, J. Comparação entre os meios de cultivo para contagem de fungos no controle da erva-mate. **Boletim do CEPPA**, v.18, n.2, JUL/DEZ, Curitiba, 2000.

LEE, S. K.; LEE, S. B. Isolation and characterization of a thermo tolerant bacterium *Ralstonia* sp. strain PHS1 that degrades benzene, toluene, ethyl benzene, and o-xylene. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 56, n. 1-2, p. 270-275, JUL 2001.

LEE, E. Y.; LEE, N. Y.; CHO, K-S.; RYU, H. W. Removal of hydrogen sulfide by sulfate-resistant *Acidithiobacillus thiooxidans* AZ11 **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 101, n. 4, p. 309–314, 2006.

LEE, S. H.; HEBER, A. J.; BANKS, M. K. Simulation of air quality in ALS system with biofiltration. **International Conference on Environmental Systems**, Rome, Italy, Paper 05-01- 3111. 2005.

LEITÃO, R. F. F; GONÇALVES, J. R.; EIWA, M. N. V.; GARCIA, E. E. C. **Tecnologia de macarrão: manual técnico no. 5**. Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas- SP, 1990.

LESON, G.; DHARMAVAAN, S. A status overview of biological air pollution control. **In Proceedings of the 88th Annual Meeting of Air and Waste Management Assn.** Pittsburg, 1995.

LESON, G.; WINER, A. M. Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions. **Journal of Air and Waste Management Association**, v.41, n.8, p.1045-1054, 1991.

LESON, G.; SMITH, B. J. Petroleum Environmental Research Forum Field Study on Biofilters for Control of Volatile Hydrocarbons. **Journal of Environmental Engineering**, June, v.123, n6. p. 556-562, 1997.

LI, G-W.; HU, H-Y.; HAO, J-M.; FUJIE, K. Use of biological activated carbon to treat mixed gas of toluene and benzene in biofilter. **Environmental Technology**, v.23, p.467-477, 2002.

LI, G.; HUANG, W.; LERNER, D. N.; ZHANG, X. Enrichment of degrading microbes and bioremediation of petrochemical contaminants in polluted soil. **Water Research**, v. 34, n. 15, p. 3845-3853, OUT 2000.

LIANG, Y.; QUAN, X.; CHEN, J.; CHUNG, J. S.; SUNG, J. Y.; CHEN, S.; XUE, D.; ZHAO, Y. Long-term results of ammonia removal and transformation by biofiltration. **Journal of Hazardous materials**, B80, p. 259-269, 2000.

LIPSKI, A; DROEGE, A; REICHERT, K. ALTENDORF, K. Detection of styrene-degrading microorganisms from biofilters. In: **Proceedings of the International Symposium of Biological Gas Cleaning**, Düsseldorf, p. 265-268, 1997.

LIU, Y.; QUAN, X.; SUN, Y.; CHEN, J.; XUE, D.; CHUNG, J. S. Simultaneous removal of ethyl-acetate and toluene in air streams using compost-based biofilters. **Journal of Hazardous Materials**, B95, p. 199-213, 2002.

LOURENÇO, M. **Realização periódica de análises químicas de BTEX e PAH, em amostras de água e solo, nos postos de combustíveis.** Publicado em 15 MAR 2005 Disponível em <<http://www.portaldepostos.com.br/paginas/gest.meioambiente.materia9.html>> Acessado em 20 ABR 05

LOVLEY, D. R. Anaerobic benzene degradation. **Biodegradation**, v. 11, n. 2-3, p. 107-116, 2000.

LU, G.; CLEMENT, T. P.; ZHENG, C.; WIEDEMEIER, T. H. Natural attenuation of BTEX compounds: Model development and field-scale application. **Ground Water**, v. 37, n. 5, p. 707-769, Sept.-Oct. 1999.

LUO, J.; LINDSEY, S. The use of pine bark and natural zeolite as biofilter media to remove animal rendering process odours. **Bioresource Technology**, n. 97, p. 1461-1469, 2006.

MA, Y. L.; ZHAO, J. L.; YANG, B. L. Removal of H₂S in waste gases by an activated carbon bioreactor **International, Biodegradation & Biodegradation**, v.57, p. 93-98, 2006.

MALLAKIN, A.; WARD, O. P. Degradation of BTEX compounds in liquid media and in peat biofilters. **Journal of Industrial Microbiology**, v.16, p.309-318, 1996.

MANCINI, T. M. **Métodos de caracterização de áreas potencialmente contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo.** Trabalho de Diplomação. Universidade Estadual Paulista Rio Claro (SP) Instituto de Geociências e Ciências Exatas. 2002

MANZOCHI, C. De olho nos postos de abastecimento. **Revista Ciência Hoje**, n.29, p.40, 2001.

MAREK, J.; PÁCA, J.; KOUTSKÝ, B.; GERRARD, A. M. Determination of local elimination capacities and moisture contents in different biofilters treating toluene and xylene. **Biodegradation**, v. 10, p. 307-313, 1999.

MAREK, J.; PÁCA, J.; HALECKY, M.; KOUTSKÝ, B.; SOBOTKA, M.; KESHAVARZ, T. Effect of pH and loading manner on the start-up period of peat biofilter degrading xylene and toluene mixture. **Folia Microbiologica**, v. 46, n. 3, p. 205-209, 2001.

MARTIN, F. J.; LOEHR, R. C. Effect of periods of non-use on biofilter performance. **Journal of Air Waste Management Association**. v.46, p. 539–546, 1996.

MARTINS, D. O. **Estudo do controle de emissões de compostos orgânicos voláteis em tanques de armazenamento de produtos químicos**. Salvador-Ba, 2004. 179 p. il. Dissertação apresentado ao Curso de Mestrado do Programa de Pós – Graduação em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo.

Disponível em <www.teclim.ufba.br/curso/monografias/novas/dissertação_dirceu_martins.pdf> Acessado em março 2005.

MCNEVIN, D.; BARFORD, J. Biofiltration as an odour abatement strategy. **Biochemical Engineering Journal** n.5, p. 231–242, 2000.

MEDEIROS, A. B. P. **Produção de compostos voláteis aromáticos por *Kluyveromyces marxianus* em fermentação no estado sólido**. Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Tecnologia Química- Mestrado - Área de Concentração Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná. 63p. 1998.

MÉTRIS, A.; GERRARD, A. M.; CUMMING, R. H.; WEIGNER, P.; PACA, J. Modeling shock loadings and starvation in the biofiltration of toluene and xylene. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 76, p. 565-572, 2001.

MIAO, J-Y.; ZHENG, L-Y, GUO, X-F. Restaurant emissions removal by a biofilter with immobilized bacteria. **Journal of Zhejiang University SCIENCE**, v.6B, n.5, p.433-437, 2005. Disponível em <<http://www.zju.edu.cn/jzus>>

MOE, W. M.; IRVINE, R. L. Effect of nitrogen limitation on performance of toluene degrading biofilters. **Water Research**, v. 35, n. 6, p. 1407-1414, 2001.

MOE, W. M.; QI, B. Performance of a fungal biofilter treating gas-phase solvent mixtures during intermittent loading. **Water Research**, v. 38, p. 2259-2268, 2004.

MOHAN, R. **Propagação vegetativa *in-vitro*: uso do bagaço de cana de açúcar como material suporte alternativo de baixo custo na fase de enraizamento**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Química - Mestrado - Área de Concentração Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná. 72p. 2001.

MORALES, M.; HERNÁNDEZ, S.; CORNABEÁ, T.; REVAH, S.; AURIA, R. Effect of drying on biofilter performance: modeling and experimental approach. **Environmental Science Technology**, v.37, p.985-992, 2003.

MORALES, M.; REVAH, S; AURIA, R. Start up and the effect of gaseous ammonia additions on a biofilter for the elimination of toluene vapors. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 60, n. 4, November, p. 483-491. 1998.

MORGAN-SAGASTUME, J. M.; NOYOLA A. Hydrogen sulfide removal by compost biofiltration: Effect of mixing the filter media on operational factors. **Bioresource Technology**, v.97, p. 1546–1553, 2006.

MORGAN-SAGASTUME, J. M.; NOYOLA, A.; REVAH, S.; ERGAS, S. J. Changes in physical properties of a compost biofilter treating hydrogen sulfide. **J. Air & Waste Manage. Assoc.** v.53, p. 1011–1021, 2003.

NAMKOONG, W.; PARK, J-S.; VANDERGHEYNST, J. S. Biofiltration of gasoline vapor by compost media. **Environmental Pollution**, v. 121, p. 181-187, 2003.

NAMKOONG, W.; PARK, J-S.; VANDERGHEYNST, J. S. Effect of gas velocity and influent concentration on biofiltration of gasoline off-gas from soil vapor extraction. **Chemosphere**, v. 57, p. 721-730, 2004.

NATARAJAN, M. R.; LU, Z.; ORIEL, P. Cloning and expression of a pathway for benzene and toluene from *Bacillus stearothermophilus*. **Biodegradation**, v. 5, n. 2, p. 77-82, JUN. 1994.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações **Química Nova**, v. 25, n. 5, p.772-776, 2002.

NOBRE, M. M. M ; NOBRE, R. C. M. Soil vapor extraction of chlorinated solvents at an industrial site in Brazil. **Journal of Hazardous Materials** v. 110, p.119–127, 2004.

NSW ENVIRONMENT PROTECTION AUTHORITY - SIDNEY, AUSTRALIA Guidelines for Assessing Service Station Sites. SBN 07310 3712 X; Website: www.epa.nsw.gov.au December 1994; EPA 94/119
ISBN 07310 3712 X.

NSW ENVIRONMENT PROTECTION AUTHORITY. SIDNEY, AUSTRALIA. Air toxics. 2003
http://www.environment.nsw.gov.au/soe/soe2003/chapter3/chp_3.4.htm#3.4.46
Acessado em 20/04/05

ORTIZ, L.; REVAH, S.; AURIA, R. Effects of packing material on the biofiltration of benzene, toluene and xylene vapours. **Environmental Technology** v.24, n.3, p.265-275, MAR 2003.

ORTIZ, L.; MORALES, M.; GOBBEE, G.; REVAH, S.; GUERRERO, V. M; AURIA, R. Biofiltration of gasoline VOCs with different support media. In: **Proceedings of the Air & Waste Management Association's Annual Meeting & Exhibition**, Pittsburgh, PA, USA, 1998.

OTTENGRAF, S. P. P.; MEESTERS, J. J. P.; VAN DEN OEVER, H. A. C; ROZEMA, H. R. Biological elimination of volatile xenobiotic compounds in biofilters. **Bioprocess Engineering**, v. 1, p. 61-69, 1996.

OTTENGRAF, S. P. P.; KONINGS, J. H. G. Emission of microorganisms from biofilters. **Bioprocess Engineering**, v.7, p.89-96, 1991.

OTTENGRAF, S. P. P.; VAN DEN OEVER, H. A. C Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter, **Biotechnology Bioengineering**, v. 25, p.3089–3102, 1983.

PÁCA, J. Development of biofiltration processes and strategies for their applications. In: **The Amsterdam'95 Workshop: Wider Application and Diffusion of Bioremediation Technologies**, OECD Documents, p. 235-243, 1995.

PÁCA, J.; KOUTSKÝ, B. Effect of the packing materials on styrene removal in the biofilter. In: **Proceedings of the 2000 USC-TRG Conference on Biofiltration, an Air Pollution Control**, p. 21-29, 2000.

PÁCA, J.; KOUTSKÝ, B. Performance characteristics of a biofilter during xylene and toluene degradation. **Med.Fac.Landbouww.Univ.Gent**,159/4b, p. 2175-2184, 1994.

PÁCA, J.; KOUTSKÝ, B.; MARYSKA, M.; HALECKY, M. Styrene degradation along the bed height of perlite biofilter. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 76, p. 873-878, 2001.

PÁCA, J.; MAREK, J.; WEIGNER, P.; KOUTSKÝ, B; SOBOTKA, M . Effect of packing material properties on biofilter characteristics. In: **International Symposium of Environmental Biotechnology, 94th event of the European Federation of Biotechnology**, Oostende, p. 41 – 43, 1997.

PAGANS, E.; FONT, X.; SANCHEZ, A. Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes: abatement by biofiltration. **Journal of Hazardous Materials**, v. B131, p.179–186, 2006.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Economic utilisation of crop residue for the value addition: A futuristic approach. **Journal of Science and Industrial Research**, v.59, p.12-22. 2000.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T.; Biotechnological potential of agroindustrial residues. I: sugar cane bagasse. **Bioresource Technology**. v.74, p-69-80, 2000a.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T.; VANDENBERGHE, L. P. S.; MOHAN, R. Biotechnological potential of agroindustrial residues. II: cassava bagasse. **Bioresource Technology**. v.74, p-81-87, 2000b.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; BRAND, D.; MOHAN, R.; ROUSSOS, S. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. **Biochemical Engineering Journal**, v. 6, p. 153–162, 2000c.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; RODRIGUES-LEON, J. A. NIGAM, P. (Eds) **Solid State Fermentation in Biotechnology: Fundamentals and Applications**. New Delhi: Assitech Publishers, 221p, 2001.

PARK, O-H.; JUNG, I-G. A model study based on experiments on toluene removal under high load condition in biofilters. **Biochemical Engineering Journal**, v. 28, 269–274, 2006.

PEREIRA NETO, J. T. **Quanto vale nosso lixo**. Minas Gerais: Ed. Gráfica Orion, 1999.

PERIAGO, J. F.; PRADO, C. Evolution of Occupational Exposure to Environmental Levels of Aromatic Hydrocarbons in Service Stations **Ann. Occup. Hyg.**, v. 49, n. 3, p. 233–240, 2005.

PERRIN, D. D.; DEMPSEY, B. Buffers for pH and metal ion control. **Chapman and Hall Laboratory Manuals in Physical Chemistry and Biochemistry**, John Wiley & Sons, New York, 1974.

PRENAFETA-BOLDU, F. X., SUMMERBELL, R.; DE HOOG, G. S. Fungi growing on aromatic hydrocarbons: biotechnology's unexpected encounter with biohazard? **FEMS Microbiology Review** v.30, p.109–130, 2006.

QI, B.; MOE, W. M.; Performance of low pH biofilters treating a paint solvent mixture:Continuous and intermittent loading. **Journal of Hazardous Materials**, B135, p.303–310, 2006.

QI, B.; MOE, W. M.; KINNEY, K.A. Treatment of paint spray booth off-gases in a fungal biofilter. **Journal of Environmental Engineering**, p.180-189, February, 2005.

RAIMBAULT, M.; SOCCOL, C. R.; CHUZEL, G. (eds). **International Training Course on Solid State Fermentation (FMS 97)**. n.1: 1-22. ORSTOM, Montpellier, 1998.

RAMÍREZ-LÓPEZ, E.; CORONA-HERNÁNDEZ, J.; DENDOOVEN, L.; RANGEL, P.; THALASSO, F. Characterization of five agricultural by-products as potential biofilter carriers. **Biosource Technology**, v. 88, p. 259 – 263, 2003.

RENE, E. R.; MURTHY, D. V. S.; SWAMINATHAN, T. Performance evaluation of a compost biofilter treating toluene vapours, **Process Biochemistry**, v. 40, p.2771–2779, 2005.

REICHERT, K.; LIOSKI, A.; ALTENDORF, K. Degradation of dimethyl disulfide and dimethyl sulfide by *Pseudonocardia* strains. In: **Proceedings of the International Symposium of Biological Gas Cleaning**, p. 269-272, Düsseldorf, 1997.

ROMA, W. N. L. **Fenômenos de transporte para engenharia**. Editora Rima, 288 p. 2003.

ROZICH, A. P. E. Tackle airborne organic vapors with biofiltration. **Environmental Engineering World**, July-August, p. 32-34, 1995.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1984.

SCHROEDER, E. D. Trends in application of gas-phase bioreactors. **Environmental Science & Biotechnology**, v. 1, p. 65-74, 2002.

SCHULZ, H. Biomonitoring of airborne inorganic and organic pollutants by means of pine tree barks. **The Science of the Total Environment**, v 232, p.49-58, 1999.

SCHWARTZ, B. C. E.; DEVINNY, J. S.; TSOTSIS, T. T. A biofilter network model – importance of the pore structure and other large-scale heterogeneities. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 475-483, 2001.

SEARS, F.; ZEMANKY, M. W.; YOUNG, H. D. **Física 2: mecânica dos fluidos, calor e movimento ondulatório**. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 1996.

SEED, L. P.; CORSI, R. L. Biofiltration of Benzene, Toluene and o-Xylene: substrate effects and carbon balancing. In: **Proceedings of the 89th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association**, Nashville Tennessee96-wp87a.06. June 1996.

SENE, L.; CONVERTI, A.; FELIPE, M. G. A.; ZILLI, M. Sugar cane bagasse as alternative packing material for biofiltration of benzene polluted gaseous streams: a preliminary study. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 153-157, 2002.

SHAREEFDEEN, Z.; BALTZIS, B. C.; OH, Y. S., BARTHA, R. Biofiltration of methanol vapours. **Biotechnology and Bioengineering** v.41, p.512-524, 1993.

SHERIDAN, B. A; CURRAN, T. P.; DODD, V. Biofiltration of n-butyric acid for the control of odour. **Bioresource Technology**, v.89, p.199–205, 2003.

SHERIDAN, B. A; CURRAN, T. P.; DODD, V. A. Assessment of the influence of media particle size on the biofiltration of odorous exhaust ventilation air from a piggery facility. **Bioresource Technology**, v. 84, p. 129-143, 2002.

SHIM, E-H.; KIM, J.O.; CHO, K-S.; YU, H. W. R. Biofiltration and Inhibitory Interactions of Gaseous benzene, toluene, xylene, and methyl *tert*-butyl ether. **Environmental Science Technology**, v.40, p. 3089-3094, 2006.

SINGH, R. S.; AGNIHOTRI, S. S.; UPADHYAY, S. N. Removal of toluene vapour using agro-waste as biofilter media. **Bioresource Technology**, v.97, p.2296–2301, 2006.

SOCCOL, C. R. **Contribuição ao estudo da fermentação no estado sólido em relação com a produção de ácido fumárico: biotransformação de resíduo sólido de mandioca por *Rhizopus* e basidiomicetos do gênero *Pleurotus***. Tese de Professor Titular da Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 228 p. 1994.

SOCCOL, C. R; VANDENBERGHE, L. P. S. Overview of applied solid state fermentation in Brazil. **Biochemical Engineering Journal**, 2003.

SOCCOL, C. R.; WOICIECHOWSKI, A. L.; VANDENBERGHE, L. P. S.; SOARES, M; KASKANTIS NETO, G.; THOMAZ-SOCCOL, V. Biofiltration: and emerging technology. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 2, p. 396-410, July, 2003.

SOLANO-SERENA, F.; MARCHAL, R.; ROPARS, M.; LEBEAULT, J-M.; VANDECASTELLE, J-P. Biodegradation of gasoline: kinetics, mass balance and fate of individuals hydrocarbons. **Journal of Applied Microbiology**, n.86, p.108-119, 1999.

SON, H-K.; STRIEBIG, B. A.; REGAN, R. W. Nutrient limitations during the biofiltration of methyl isoamyl ketone. **Environmental Progress**, v.24, n.1, 75-81, april, 2005.

SORIAL, G. A.; SMITH, F. L.; SUIDAM, M. T.; PANDIT, A.; BISWAS, P.; BRENNER, R. C. Evaluation of trickle bed air biofilter performance for BTEX removal. **Journal of Environmental Engineering**, June, v.123, n6. p. 530-537, 1997.

SOUZA, A. M. de. **Estudo de emissões de vapores orgânicos no carregamento de gasolina em caminhões tanque**. Salvador-Ba, 2004. 169 p. il. Dissertação apresentado ao Curso de Mestrado do Programa de Pós – Graduação em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo

SPIGNO, G.; PAGELLA, C.; FUMI, M. D.; MOLTENI, R.; FAVERI, D. M. de. VOCs removal from waste gases: gas-phase bioreactor for the abatement of hexane by *Aspergillus niger*. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 739-746, 2003.

STRAUSS J. M.; RIEDEL K. J.; DU PLESSIS C. A. Mesophilic and thermophilic BTEX substrate interactions for a toluene-acclimatized biofilter. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.64, p.855–861, 2004.

STRAUSS, J. M.; DU PLESSIS, C. A.; RIEDLE, K. H. J. Empirical model for biofiltration of toluene. **ASCE J Environmental Engineering** , v.126, n.7, p.644–648, 2000.

STEWART, W. C.; BARTON, T. A. High VOC Loadings in Biofilters - Petroleum and Industrial Applications **Presented at the Gas Research Institute - Gas Industry Air Toxics Conference - San Antonio, TX - May 24-26, 1999.**

SUAREZ, M. P.; RIFAI, H. S. Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater. **Bioremediation Journal**, v. 3, n. 4, p. 337-362, 1999.

SUN, Y.; QUAN, X.; CHEN, J.; YANG, F.; XUE, D.; LIU, Y.; YANG, Z. Toluene vapour degradation and microbial community in biofilter at various moisture content **Process Biochemistry**, v. 38, p. 109-113, 2002.

SWANSON; J. W.; LOEHR, R. C. Biofiltration: fundamentals, design and operations principles, and Applications. **Journal of Environmental Engineering**, v. 123, p. 538-546, June 1997.

TACLA, R. M. B. **Aproveitamento de resíduos industriais para a biofiltração de sulfeto de hidrogênio**. Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná. 162p. 2004.

TACLA R. M. B; SOCCOL, C. R.; KASKANTZIS NETO, G. Use of industrial residues for hydrogen sulphide biofiltration **In: Proceedings of the 16th International Congress of Chemical and Process Engineering**, Praha, Czech Republic, 2004.

TERAN-PEREZ, W.; DOMENECH, F.; ROGER, P.; CHRISTEN, P. Effect of mineral salts addition on the behavior of an ethanol biofilter. **Environmental Technology**, v.23, p. 981-988, 2002.

TORKIAN, A.; DEHGHANZADEH, R.; HAKIMJAVADI, M. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in a compost biofilter. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, p. 785-801, 2003.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia**, 6ª Ed., Editora Artmed. Porto Alegre, 2000.

UNICA - União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. **Açúcar e Alcool no Brasil: Commodities da Energia e do Meio Ambiente**, Maio, 2004. Disponível em <www.portalunica.com.br> Acessado em 20 SET 2006.

URURAHY, A.F.P.; MARINS, M.D.M.; VITAL, R.L.; GABARDO, I.T.; PEREIRA, N. Effect of aeration on biodegradation of petroleum waste. **Revista de Microbiologia**, v, 29, n. 4, 10p., São Paulo, Out.-Dez. 1998.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Off-Gas Treatment Technologies for Soil Vapor Extraction Systems: State of the Practice**. Prepared by: Office of Superfund Remediation and Technology Innovation Office Solid Waste and Emergency Response. EPA-542-R-05-028. MAR 2006.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Uso de Biorreactores Para Controlar La contaminacion del Aire**. Prepared by: The Clean Act Technology Center. EPA-456-R-04-002. JUN 2004.

VAINIOTALO, S.; PELTONEN, Y.; RUONAKANGAS, A.; PFAFFLI, P. Customer exposure to MTBE, TAME, C6 alkyl methyl ethers, and benzene during gasoline refueling. **Environ Health Perspect.**, v. 107, n.2, p.133-40, FEB 1999.

VAN DEN BERG, L.; KENNEDY, K. J. Support material for stationary fixed film reactors for high methanogenic fermentation, **Biotechnology Letters**, v. 3, p.165-170, 1981.

VAN GROENESTIJN, J. W.; HESSELINK, P. G. M. Biotechniques for air pollution control. **Biodegradation**, v. 4, p. 283 – 301, 1993.

VAN GROENESTIJN, J. W.; KRAAKMAN, N. J. R. Recent developments in biological waste gas purification in Europe. **Chemical Engineering Journal**, n. 113, p. 85–91, 2005.

VAN GROENESTIJN, J. W.; LIU, J. X. Removal of alpha-pinene from gases using biofilters containing fungi. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 5501 – 5508, 2002.

VAN LITH, C.; LESON, G.; MICHELSEN, R. Evaluating design options for biofilters. **Journal Of the Air and Waste Management Association**, v. 47, p. 37-47, 1997.

VANDECASTEELE, J-P.; FAYOLLE, F.; MARCHAL, R.; CHAVALUX, S.; BÉGUIN, P.; MONOT, F. Biodegradation des produits pétroliers - le cas des essences et des éthers-carburants. **Bulletin Société Française de Microbiologie**, v.16, n.3. p.184-189, 2001.

VANDENBERGHE, L. P. S. **Développement d'un procédé pour la production d'acide citrique par fermentation en milieu solide a partir de residus de l'agroindustrie du manioc. Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur**. Université de Technologie de Compiègne. Compiègne, France, 205p. 2000.

WANIA, F.; MACKAY, D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants **Environmental Science Technology**, v.30, p.390-396, 1996.

WASTE MANAGEMENT ACT. Gasoline Vapour Control Regulation. Canada [includes amendments up to B.C. Reg. 109/2002]. Disponível em <http://www.qp.gov.bc.ca/statreg/reg/W/WasteMgmt/226_95.htm> Acessado em 20 ABR 2005

WEBSTER, T. S. **Control of air emissions from publicly owned treatment works using biological filtration**. PhD. Thesis, The University of Southern California, Los Angeles, 1996.

WEBSTER, T. S.; COX, H. H. J.; DESHUSSES, M. A. Resolving operational and performance problems encountered in the use of a pilot/full-scale biotrickling filter reactor, **Environmental Progress**, v.18, p.162–172, 1999.

WEF/ASCE Odor control in wastewater treatment plants. Water Environment Federation (WEF) manual of practice n.22. In: **American Society of Civil Engineers (ASCE) Manuals and Reports On Engineering Practice** n.82. USA: WEF/ASCE.p 203-216, 1995.

WEIGNER, P.; PÁCA, J.; LOSKOT, P.; KOUTSKÝ, B.; SOBOTKA, M. The start up period of styrene degrading biofilters. **Folia Microbiologica**, v. 46, p. 211-216, 2001.

WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air Quality Guidelines**, 2nd Edition, Regional Office for Europe, 2000. Disponível em <<http://www.euro.who.int/air/Activities>> Acessado em 20 ABR 2005

WILLIAMS, T. O.; MILLER F. C. Biofilters and facility operations, **BioCycle**, v.33, n.11, p.75–79, 1992.

WOERTZ J. R.; KINNEY K. A.: Use of the fungus *Exophiala lecanii-corni* to degrade a mixture of VOC's In: **Proceedings of the USC-TRG Conference on Biofiltration**, Publisher The Reynolds Group, Tustin, CA. p. 151 – 158, October, 2000.

WOICIECHOWSKI, A. L. **Bioconversão de hidrolisado hemicelulósico de *Pinus taeda*, obtido pelo processo de explosão a vapor, na produção de ácido L(+) láctico pelo fungo *Rhizopus orizae***. Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Tecnologia Química- Mestrado - Área de Concentração Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná. 101p. 1997.

WRIGHT, W. F.; SCHROEDER, E. D.; CHANG, D. P. Y.; ROMSTAD, K. Performance of a pilot-scale compost biofilter treating gasoline vapor **Journal of Environmental Engineering**, June, v. 123, p. 547-555, 1997.

WU, D.; QUAN, X.; ZHAO, Y.; CHEN, S. Removal of *p*-xylene from an airstream in a hybrid biofilter, **Journal of Hazardous Materials**, B136, p. 288–295, 2006.

ZAROOK, S. M., SHAIKH A. A., ANSAR, Z. Development, experimental validation and dynamic analysis of a general transient biofilter model. **Chemistry Engineer Science**, v. 52, n. 5, p. 759-773, 1997.

ZILLI, M.; GUARINO, C. DAFFONCHIO, D.; BORIN, S.; CONVERTI, A. Laboratory-scale experiments with a powdered compost biofilter treating benzene-polluted air. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 2035–2043, 2005.

ZILLI, M.; DAFFONCHIO, D.; DI FELICE, R.; GIORDANI, M.; CONVERTI, A. Treatment of benzene-contaminated airstreams in laboratory-scale biofilters packed with raw and sieved sugarcane bagasse and with peat. **Biodegradation** v.15 p.87–96, 2004.

ZILLI, M.; PALAZZI, E.; CONVERTI, A.; DELBORHI, M. Toluene and styrene removal from air in biofilters. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 423-429, 2001.

ZILLI, M.; FABIANO, B.; FERRAILOLO, A.; CONVERTI. Macro-kinetic investigation on phenol uptake from air by biofiltration: influence of superficial gas flow rate and inlet pollutant concentration. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 49, n. 4, p. 391-398, 1996.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 - PLANILHA DE CÁLCULO DA PERDA DE CARGA TEÓRICA DOS SUPORTES

TABELA 25 - PARÂMETROS DE CÁLCULO USADOS NA EQUAÇÃO DE ERGUN

Parâmetro e sigla	Unidade	Valor
Area do filtro = πr^2	m ²	0,00342
raio (r)	cm	3,3
Altura do leito (L)	m	0,20
Volume	m ³	0,000684
Densidade do ar (ρ) *	Kg.m ⁻³	1,162
Porosidade (ϵ)		
cerâmica		0,61
PET		0,85
vidro		0,50
pneu		0,56
Pinus		0,59
cana		0,62
composto		0,31
Viscosidade do ar (μ)	Kg.m ⁻¹ .s ⁻¹	1,82E-05
g_c *	Kg.m ⁻¹ .s ⁻² .N ⁻¹	1
Diâmetro da partícula (Dp)		
cerâmica	m	8,40E-03
PET		8,50E-03
vidro		5,00E-03
pneu, Pinus, cana e composto		3,50E-03

* TACLA (2004)

TABELA 26 - CÁLCULO DA VELOCIDADE MÁSSICA DO AR

Vazão volumétrica		Vel superficial ¹	Vel massica ² (G)	
(mL.min ⁻¹)	m ³ .s ⁻¹	m.s ⁻¹	Kg.m ⁻² .s ⁻¹	Kg.m ⁻² .h ⁻¹
80	1,33E-06	0,0004	0,0005	1,6405
120	2,00E-06	0,0006	0,0007	2,4607
160	2,67E-06	0,0008	0,0009	3,2809
200	3,33E-06	0,0010	0,0011	4,1012
240	4,00E-06	0,0012	0,0014	4,9214
300	5,00E-06	0,0015	0,0017	6,1518

Vel - velocidade

1- Vazão volumétrica/ área do filtro

2- Vel superficial * densidade do ar

Equação de Ergun:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{G}{\rho g_c D_p} \left[\frac{1 - \epsilon}{\epsilon^3} \right] \frac{150 (1 - \epsilon) \mu + 1,75 G}{D_p} \quad (5)$$

TABELA 27 - PLANILHA DE CÁLCULO DA EQUAÇÃO DE ERGUN

	A	B	C	D	ΔP	TEORICO
	$150 \mu G L / Dp^2$	$(1 - \epsilon)^2 / \epsilon^3$	$1,75 G^2 \rho L / Dp$	$(1 - \epsilon) / \epsilon^3$	$A*B+C*D$	em mm por filtro
CERÂMICA	1,24E-07	0,670	6,03E-06	1,718	0,000010	
	2,49E-07		2,41E-05		0,000042	0,04
	3,73E-07		5,43E-05		0,000094	0,09
	4,97E-07		9,65E-05		0,000166	0,17
	6,22E-07		1,51E-04		0,000260	0,26
	7,46E-07		2,17E-04		0,000374	0,37
	9,33E-07		3,39E-04		0,000584	0,58
PET	6,22E-07	0,037	3,02E-05	0,244	0,000007	
	1,24E-06		1,21E-04		0,000029	0,03
	1,87E-06		2,71E-04		0,000066	0,07
	2,49E-06		4,83E-04		0,000118	0,12
	3,11E-06		7,54E-04		0,000184	0,18
	3,73E-06		1,09E-03		0,000265	0,26
	4,66E-06		1,70E-03		0,000414	0,41
VIDRO	1,24E-07	2,000	6,03E-06	4,000	0,000024	
	2,49E-07		2,41E-05		0,000097	0,10
	3,73E-07		5,43E-05		0,000218	0,22
	4,97E-07		9,65E-05		0,000387	0,39
	6,22E-07		1,51E-04		0,000604	0,60
	7,46E-07		2,17E-04		0,000870	0,87
	9,33E-07		3,39E-04		0,001359	1,36
BORRACHA	1,24E-07	1,102	6,03E-06	2,505	0,000015	
	2,49E-07		2,41E-05		0,000061	0,06
	3,73E-07		5,43E-05		0,000136	0,14
	4,97E-07		9,65E-05		0,000242	0,24
	6,22E-07		1,51E-04		0,000378	0,38
	7,46E-07		2,17E-04		0,000545	0,54
	9,33E-07		3,39E-04		0,000851	0,85
PINUS	1,24E-07	0,818	6,03E-06	1,996	0,000012	
	2,49E-07		2,41E-05		0,000048	0,05
	3,73E-07		5,43E-05		0,000109	0,11
	4,97E-07		9,65E-05		0,000193	0,19
	6,22E-07		1,51E-04		0,000302	0,30
	7,46E-07		2,17E-04		0,000434	0,43
	9,33E-07		3,39E-04		0,000678	0,68
CANA	1,24E-07	0,606	6,03E-06	1,594	0,000010	
	2,49E-07		2,41E-05		0,000039	0,04
	3,73E-07		5,43E-05		0,000087	0,09
	4,97E-07		9,65E-05		0,000154	0,15
	6,22E-07		1,51E-04		0,000241	0,24
	7,46E-07		2,17E-04		0,000347	0,35
	9,33E-07		3,39E-04		0,000541	0,54
COMPOSTO	1,24E-07	15,981	6,03E-06	23,161	0,000142	
	2,49E-07		2,41E-05		0,000563	0,56
	3,73E-07		5,43E-05		0,001263	1,26
	4,97E-07		9,65E-05		0,002243	2,24
	6,22E-07		1,51E-04		0,003503	3,50
	7,46E-07		2,17E-04		0,005042	5,04
	9,33E-07		3,39E-04		0,007874	7,87

APÊNDICE 2 - CURVAS DE ADSORÇÃO DE VAPORES DE GASOLINA NOS DIVERSOS SUPORTES E POLINÔMIO EMPREGADO NOS CÁLCULOS DA QUANTIDADE ADSORVIDA

FIGURA 84 - GRÁFICO DA ADSORÇÃO DE GASOLINA A EM BORRACHA DE PNEU

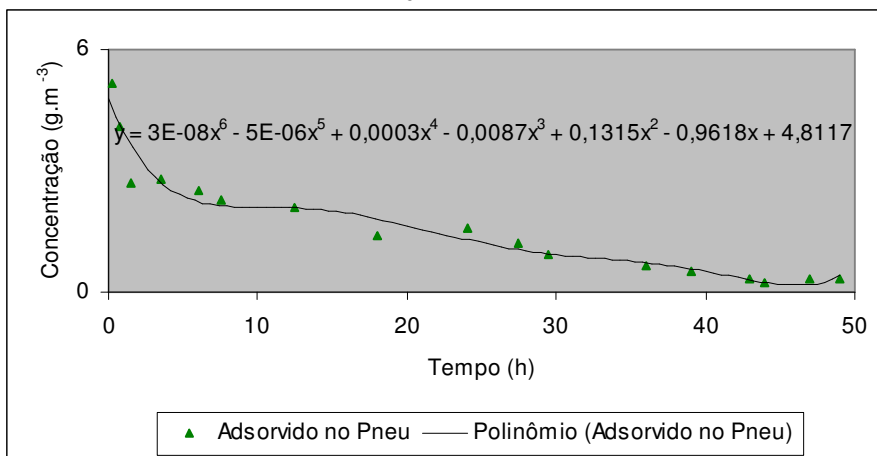


FIGURA 85 - GRÁFICO DA ADSORÇÃO DE GASOLINA C EM BORRACHA DE PNEU

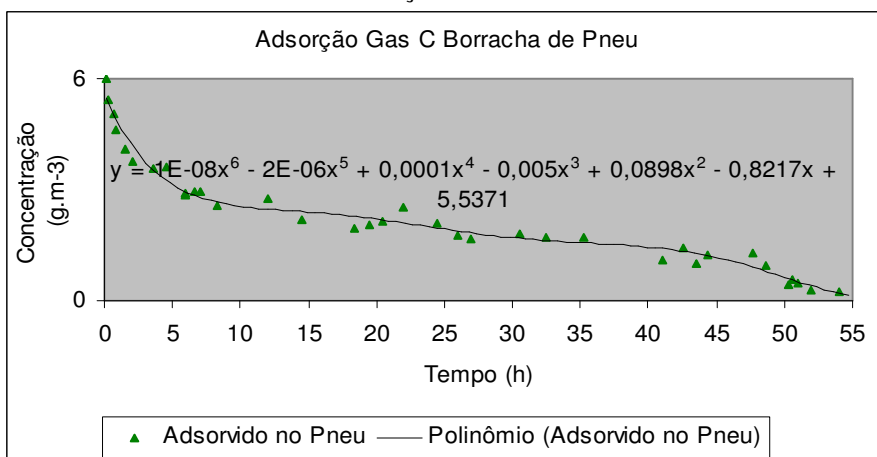


FIGURA 86 - GRÁFICO DA ADSORÇÃO DE GASOLINA C EM ESFERAS DE VIDRO

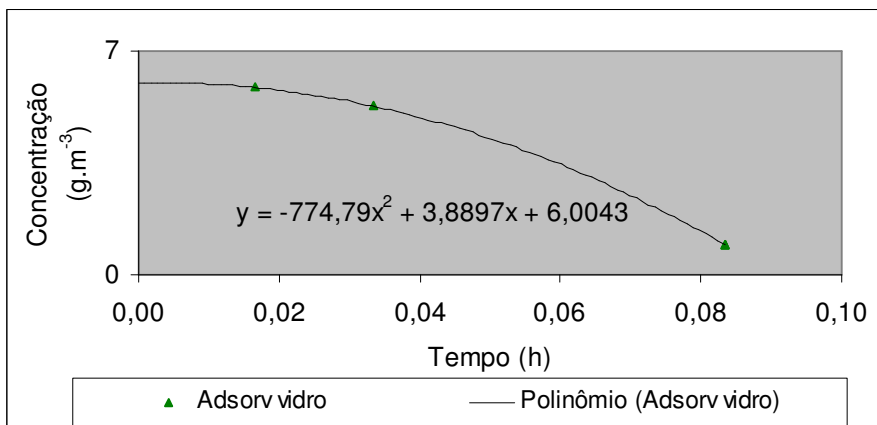


FIGURA 87 - GRÁFICO DA ADSORÇÃO DE GASOLINA A EM COMPOSTO

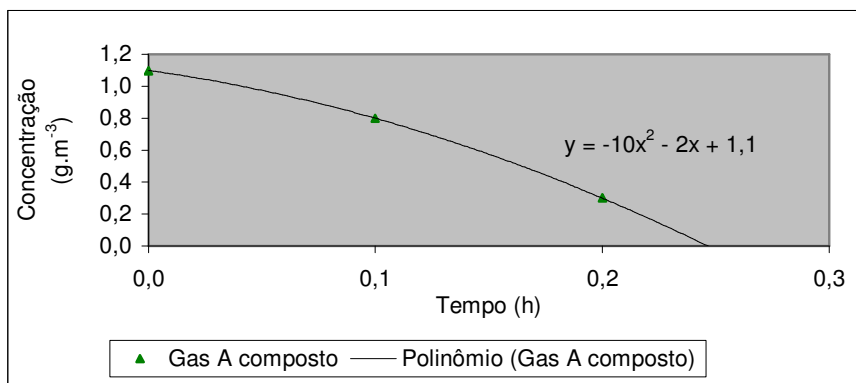


FIGURA 88 - GRÁFICO DA ADSORÇÃO DE GASOLINA C EM COMPOSTO

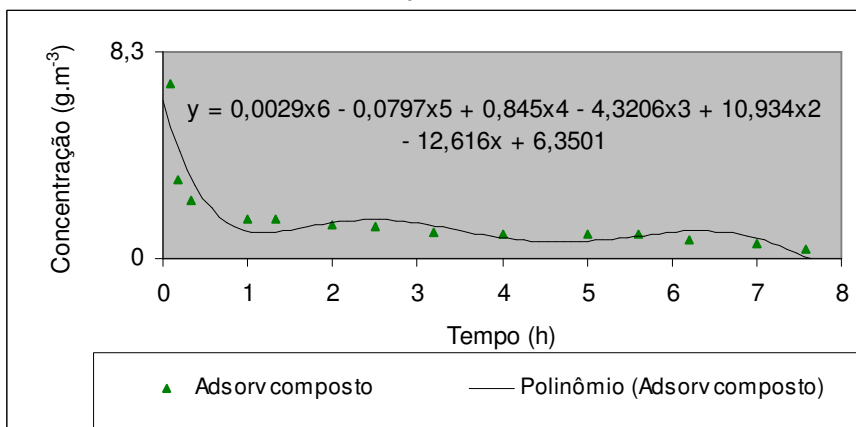


FIGURA 89 - GRÁFICO DA ADSORÇÃO DE GASOLINA C EM CERÂMICA

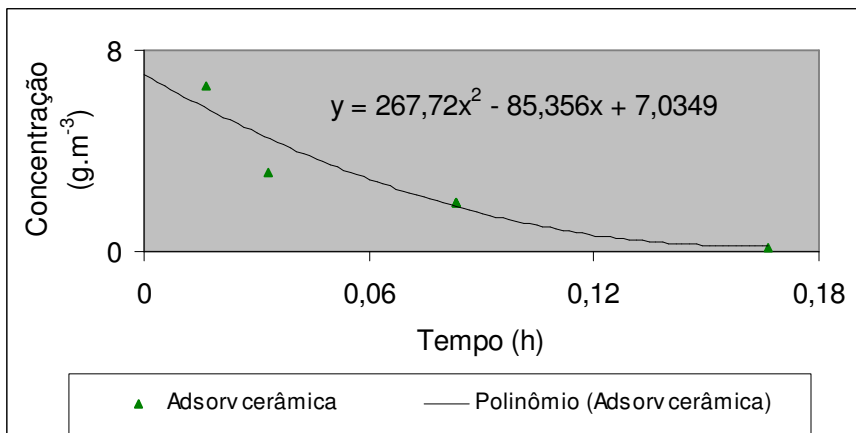


FIGURA 90 - GRÁFICO DA ADSORÇÃO DE GASOLINA C EM CASCA DE PINUS

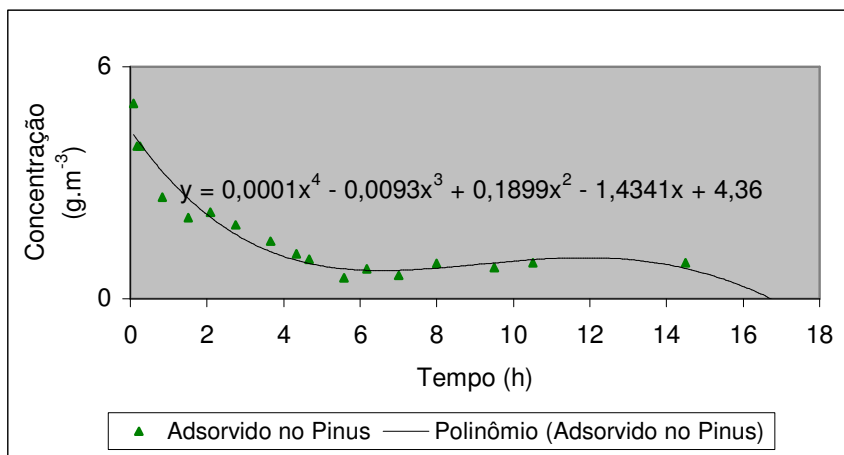
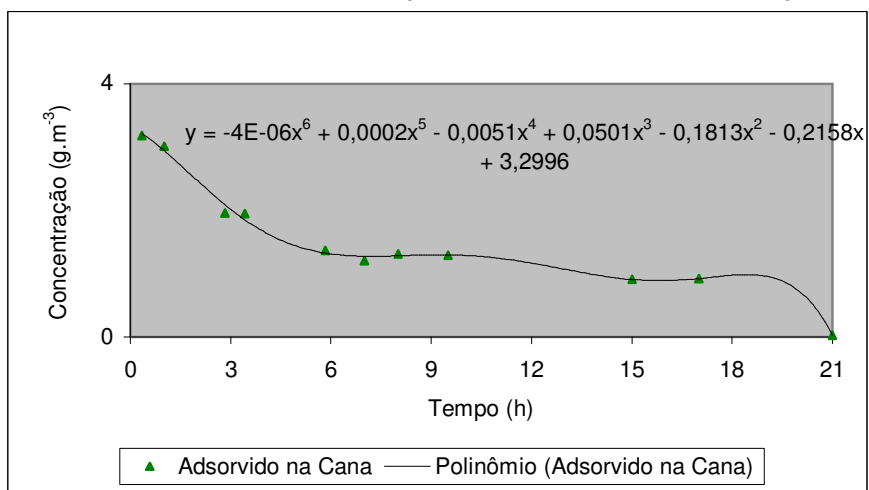


FIGURA 91 - GRÁFICO DA ADSORÇÃO DE GASOLINA C EM BAGAÇO DE CANA



APÊNDICE 3 - CÁLCULOS DO TEMPO DE SATURAÇÃO DOS SUPORTES DURANTE A BIOFILTRAÇÃO DOS VAPORES DE GASOLINA (CAPÍTULO 7)

TABELA 28 - CÁLCULO DA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE SATURAÇÃO DOS SUPORTES NO EXPERIMENTO 1 DE BIOFILTRAÇÃO DE VAPORES DE GASOLINA

	Unidades	Pinus	Cerâmica
adsorção	mg.g ⁻¹	2,66	0,05
densidade de bulco	g.L ⁻¹	308	880,0
volume da coluna	L	0,68	0,68
quantidade de suporte no filtro	g	209,44	598,4
total gasolina C adsorvida	mg	557,11	29,92
média entrada gasolina C	mg.m ⁻³	11.300	
Vazão	mL.min ⁻¹	60	
Vazão	m ³ .h ⁻¹	0,0036	
Gasolina C	mg.h ⁻¹	40,68	
Tempo de saturação	h	13,69	0,74

TABELA 29 - CÁLCULO DA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE SATURAÇÃO DOS SUPORTES NO EXPERIMENTO 2 DE BIOFILTRAÇÃO DE VAPORES DE GASOLINA

	Unidades	Pinus	Composto	Vidro	Cerâmica	Pneu
adsorção	mg.g ⁻¹	2,66	1,26	0,05	0,05	14,16
densidade de bulco	g.L ⁻¹	308	708	1604	880,0	485
volume da coluna	L	0,68				
quantidade de suporte no filtro	g	209,44	481,44	1090,72	598,4	329,8
total gasolina C adsorvida	mg	557,11	645,13	54,54	29,92	4669,97
média entrada gasolina C	mg.m ⁻³	18800				
Vazão	mL.min ⁻¹	120				
Vazão	m ³ .h ⁻¹	0,0072				
Gasolina C	mg.h ⁻¹	135,36				
Tempo de saturação	h	4,12	4,48	0,40	0,22	34,50

TABELA 30 - CÁLCULO DA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE SATURAÇÃO DOS SUPORTES NO EXPERIMENTO 3 DE BIOFILTRAÇÃO DE VAPORES DE GASOLINA

	Unidades	Composto		Pneu	
		Paralelo	Série	Paralelo	Série
adsorção	mg.g ⁻¹	1,26		14,16	
dens bulco	g.L ⁻¹	708		485	
vol coluna	L	0,68	1,36	0,68	1,36
qtde coluna	g	481,44	962,88	329,8	659,6
- (suporte sat estudo 2) /3	g	160,48		109,93	
suporte adsorvedor	g	320,96	641,92	219,87	439,73
total gas C ads estudo 3	mg	430,09	860,17	3113,31	6226,62
média entrada Gas C - fase 1	mg.m ⁻³	2800			
Vazão	mL.min ⁻¹	200			
Vazão	m ³ .h ⁻¹	0,012			
Gas C	mg.h ⁻¹	33,6			
Tempo de saturação	(h)	12,04	24,07	92,66	185,32

ANEXO

ANEXO 1 - APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE BERNOULLI EM MEDIDORES DE VAZÃO EM TUBULAÇÕES CIRCULARES (ROMA, 2003, p. 98-106)

A equação de Bernoulli (equação 17) é válida para as condições de regime permanente e fluido ideal, ou seja massa específica constante e viscosidade nula:

$$p + \rho g z + 0,5 \rho V_s^2 = \text{constante} \quad (17)$$

Em que p é a pressão mais próxima da origem, ρ é a viscosidade do fluido, g é a aceleração da gravidade, z é a altura e V_s é a velocidade superficial.

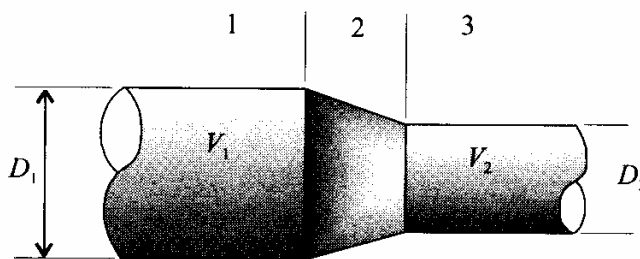
Uma aplicação importante da equação de Bernoulli, são os medidores de vazão de tubulações circulares. Nestes medidores, a presença de uma restrição ao escoamento de fluido, na forma de um orifício concêntrico ao tubo, provoca variação da pressão, cuja medida, aliada ao princípio de conservação de massa, fornece excelente quantificação da vazão.

O princípio da conservação das massas considera que numa tubulação circular quando a área aumenta a velocidade de escoamento diminui, e vice-versa (equação 18, figura 92):

$$V_1 \cdot A_1 = V_2 \cdot A_2 \quad (18)$$

Em que V é a velocidade de escoamento e A é a área considerada.

FIGURA 92 - ESCOAMENTO ATRAVÉS DE UMA CONVERGÊNCIA

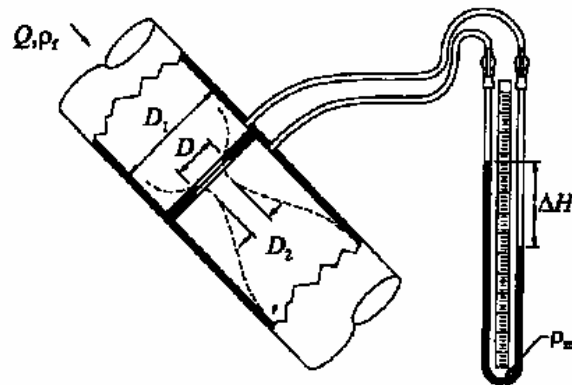


Na figura 93 é apresentado o esquema de um medidor de vazão do tipo orifício, denominado "diafragma". Com os dados apresentados na figura é possível determinar a vazão teórica Q em função do desvio no manômetro ΔH . Neste caso há

contração do fluido após a passagem pelo orifício medidor, e a relação entre a área contraída e a área do medidor é denominada coeficiente de contração.

$$C_c = \frac{D_2}{D_1} \quad (19)$$

FIGURA 93- MEDIDOR DE VAZÃO DO TIPO DIAFRAGMA



Observa-se que o escoamento vem da seção normal e é obrigado a passar pelo orifício de dimensões menores. Pela equação da continuidade, vê-se que, para que passe a mesma vazão na seção contraída, a velocidade tem que ser maior e, de acordo com a equação de Bernoulli, quando a velocidade cresce a pressão diminui, portanto, haverá diferença de pressão entre as seções normal e contraída, como mostra a figura 83. A diferença de pressão é medida por um manômetro de tubo em U, cuja indicação de ΔH é uma medida da vazão.

Aplicando a equação de Bernoulli entre um ponto 1 na seção normal do tubo e um ponto 2 na seção contraída após o orifício, tem-se a equação 20:

$$p_1 + \rho g z_1 + \frac{1}{2} \rho V_1^2 = p_2 + \rho g z_2 + \frac{1}{2} \rho V_2^2 \quad (20)$$

Por outro lado, a aplicação da equação da continuidade entre a área do tubo no ponto 1 e a área do escoamento na seção contraída traz:

$$V_1 \cdot \frac{\pi D_1^2}{4} = V_2 \cdot \frac{\pi D_2^2}{4} \quad (21)$$

ou

$$V_1 = V_2 \cdot \frac{D_2^2}{D_1^2} \quad (22)$$

Considerando que um medidor de vazão de tubo em U mede a pressão em um ponto somada à posição do ponto, medindo, portanto, a pressão generalizada (equação 23), obtém-se (equações 24 a 26):

$$p^* = p + \rho g z \quad (23)$$

$$p_1^* - p_2^* = \frac{1}{2} \rho V_2^2 - \frac{1}{2} \rho V_1^2 \quad (24)$$

$$p_1^* - p_2^* = \frac{1}{2} \rho V_2^2 \left(1 - \frac{V_1^2}{V_2^2} \right) \quad (25)$$

$$p_1^* - p_2^* = \frac{1}{2} \rho V_2^2 \left(1 - \frac{D_2^4}{D_1^4} \right) \quad (26)$$

A partir do conceito de contração da veia líquida, o diâmetro da seção contraída D_2 pode ser descrito em função do diâmetro do orifício D e do coeficiente de contração (equação 19), obtendo:

$$p_1^* - p_2^* = \frac{1}{2} \rho V_2^2 \left(1 - C_c^2 \frac{D^4}{D_1^4} \right) \quad (27)$$

A velocidade V_2 pode ser explicitada fornecendo (equação 28):

$$V_2 = \sqrt{2 \frac{p_1^* - p_2^*}{\rho} \frac{1}{\left(1 - C_c^2 \frac{D^4}{D_1^4} \right)}} \quad (28)$$

Esta é a velocidade teórica do escoamento na seção contraída, portanto, a vazão teórica é obtida multiplicando a velocidade obtida pela área da seção contraída:

$$Q_t = \frac{Cc \cdot \pi \cdot D^2}{4} \cdot \frac{1}{\sqrt{\left(1 - Cc^2 \frac{D^4}{D_1^4}\right)}} \sqrt{2 \frac{p_1^* - p_2^*}{\rho}} \quad (29)$$

Substituindo a diferença de pressão generalizada pela medida feita no manômetro, tem-se a equação 30:

$$Q_t = \frac{Cc \cdot \pi \cdot D^2}{4} \cdot \frac{1}{\sqrt{\left(1 - Cc^2 \frac{D^4}{D_1^4}\right)}} \sqrt{2 \frac{(\rho_m - \rho)g\Delta H}{\rho}} \quad (30)$$

A vazão teórica é transformada em real multiplicando a equação por um coeficiente de velocidade C_v . Denominando a relação de áreas entre o orifício e o tubo de m e definindo um coeficiente de vazão C_q como:

$$C_q = \frac{C_v \cdot Cc}{\sqrt{\left(1 - Cc^2 \cdot m^2\right)}} \quad (31)$$

e a equação do medidor de vazão pode ser escrita como:

$$Q = C_q \frac{\pi \cdot D^2}{4} \sqrt{2 \frac{(\rho_m - \rho)g\Delta H}{\rho}} \quad (32)$$

$$Q = \text{cte RAIZ} (2 \text{ cte}_2 \Delta H) \quad (33)$$

$$Q = \text{cte RAIZ}(\Delta H) \quad (34)$$